

10/563100

IAP29 Rec'd PGT/PTO 30 DEC 2005

1

## 明 細 書

### 半導体素子

### 技術分野

- [0001] 本発明は、窒化物半導体からなる半導体素子に関し、より詳細には、半導体素子における電極の改良に関する。

### 背景技術

- [0002] 従来から、フリップチップタイプの窒化物半導体発光素子において、p電極として、銀又は銀合金からなる電極が形成された構成が利用されている。銀は、発光素子における発光層で生じた光を高効率に反射させることから、高輝度の発光素子を実現することができる。

しかし、p側の電極材料として銀を用いた場合には、外部等との接続のために銀電極表面の一部を露出させることが必要であり、これが一因となって銀のイオンマイグレーションが発生、促進され、窒化物半導体層との界面における銀が変化してしまい、発光層で生じた光に対して電極の反射効率が低下することによる発光強度の低下、また他方の電極へ銀が移動して短絡を引き起こすことによる寿命の低下等を招くという問題があった。

- [0003] そのため、銀電極表面の露出を防止するために、銀を含まない電極材料によって銀電極を完全に被覆し、その上に保護膜を形成するという対策が採られている。しかし、電極形成後の熱処理により又はその熱処理条件等により、銀が、銀を含まない電極材料に拡散することを十分に抑えることはできず、銀のマイグレーションを防止することができないという問題がある。

- [0004] これに対して、銀電極と銀を含まない電極材料との間に、複数の貫通孔を有するSiO<sub>2</sub>膜を配置し、この貫通孔を通じて銀電極と銀を含まない電極材料との電気的接続を行い、銀のマイグレーションを防止する方法が提案されている(例えば、特許文献1)。

また、p型窒化物半導体層上に、銀層上に金属層を形成し、銀層の表面の一部に誘電体層が形成されたLED(例えば、特許文献2)、p電極を、コンタクト層と、その上

BEST AVAILABLE COPY

に配置された銀白色系金属による反射層との積層体で形成した半導体発光素子(例えば、特許文献3)、p型半導体側のコンタクト層に接続する第1の金属層と、この第1の金属層の少なくとも側面及びこの第1の金属層に覆われていないコンタクト層の表面を覆う第2の金属層とにより形成された電極を有し、第1の金属層が銀(Ag)、第2の金属層がバナジウム(V)とアルミニウム(Al)又はチタン(Ti)と金(Au)により形成されている半導体素子(例えば、特許文献4)、p型窒化物半導体層と正電極との間に、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)またはこれらの合金からなる第1薄膜金属層を備えた発光素子(例えば、特許文献5)等がそれぞれ提案されている。

特許文献1:特開2003-168823号公報

特許文献2:特開平11-186599号公報

特許文献3:特開平11-191641号公報

特許文献4:特開平11-220171号公報

特許文献5:特開2000-36619号公報

[0005] しかし、特許文献1では、銀電極と銀を含まない電極材料との間に $\text{SiO}_2$ 膜を配置するため、貫通孔により電気的な接続を確保しているとはいえ、両者の接触抵抗が上昇するという問題を招く。

また、 $\text{SiO}_2$ 膜による物理的な遮断によって、銀を含まない電極材料への銀のマイグレーションが抑えられるとしても、窒化物半導体層への銀のマイグレーションを有効に防止するまでには至っておらず、依然として銀のマイグレーションに起因する発光強度の低下、発光素子の寿命の低下を抑制することができないのが現状である。

さらに、いずれの文献においても、銀のマイグレーションの抑制が十分なものとはいえず、さらなるマイグレーションの防止、ひいては発光素子の信頼性、歩留まりの向上を実現した光取り出し効率の高い発光素子の実現が望まれている。

#### 発明の開示

[0006] 本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、窒化物半導体層上に高反射効率を有する銀又は銀を主体とする電極が接触して形成されている場合において、銀の窒化物半導体へのマイグレーションを有効に防止することにより、信頼性の高い、高品質の半導体素子を得ることを目的とする。

言い換えると、銀又は銀合金からなる電極における銀のマイグレーションは、他の電極材料や半導体と接触すること、接触状態で熱処理すること又は接触状態で通電することなどにより生じるのみならず、わずかな水分(湿度)が銀に対して作用することにより生じやすいため、銀又は銀合金からなる電極を、水分及び湿度から隔離することにより、銀のマイグレーションを有効に防止することにより、高品質の半導体素子を得ることを目的とする。

[0007] 本発明の発明者は、銀又は銀合金からなる電極の銀のマイグレーションについて鋭意研究を行った結果、以下の構成の半導体素子とすることにより、劇的に銀のマイグレーションを回避することができることを見出し、本発明の完成に至った。

[0008] すなわち、本発明の半導体素子は、窒化物半導体層と、該窒化物半導体層に接続された電極と、該電極の少なくとも一部を被覆する絶縁膜とを含んで構成される半導体素子であって、

前記電極は、前記窒化物半導体層に接触する銀又は銀合金を含む第1金属膜と、該第1金属膜を完全に被覆する第2金属膜、あるいは、銀が前記窒化物半導体層の表面を移動することを防止するように形成された第2金属膜とから構成され、かつ、前記絶縁膜は、窒化物膜からなることを特徴とする。

[0009] 本発明の半導体素子によれば、銀又は銀合金からなる第1金属膜が、第2金属膜によって完全に被覆され、露出されていないために、銀又は銀合金からなる第1金属膜と水分との接触を阻止することができる。銀が窒化物半導体層表面で移動しても、第2金属膜によってその移動を食い止めることができ、加えて、窒化物半導体と電極との界面に垂直な方向への銀の移動を第2金属膜又は絶縁膜によって防止することができる。しかも、この第1及び第2金属膜を被覆する絶縁膜が、窒化物によって形成されることにより、半導体素子の電極において、電極に作用し得る水分又は湿気を、その近傍に配置する絶縁膜における窒素原子が確実に捕らえらえると考えられる。これにより、銀又は銀合金からなる第1金属膜を含む電極を熱処理及び通電しても、銀のマイグレーションを有効に防止することができ、発光強度の向上及び寿命の増大を図り、信頼性の高い、高品質の半導体素子を得ることができる。

[0010] なお、第2金属膜を銀が窒化物半導体層の表面を移動することを防止できるように

形成されているとは、少なくとも窒化物半導体層の表面において、第1金属膜に接して、第1金属膜の周囲が全て第2金属膜で覆われていることであり、さらに好ましくは窒化物半導体層から離れた第1金属膜の表面が第2金属膜で覆われていることである。第2金属膜が、窒化物半導体層の表面において、第1金属膜の周囲を全て覆うように形成されていることにより、銀のマイグレーションが最も起こりやすい原因、つまり、銀が窒化物半導体層表面を他方の電極に向かって移動する現象を防止することができる。加えて、窒化物半導体層から離れた第1金属膜の表面を覆うように形成することにより、マイグレーションしやすい銀の移動を完全に防止することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明における半導体素子の実施の形態を示す断面図である。
- [図2]本発明における半導体素子の別の実施の形態を示す上面図(a)及び部分断面図(b)である。
- [図3]本発明における半導体素子を実装した発光装置を示す断面図である。
- [図4]本発明における半導体素子を実装した別の発光装置を示す断面図である。
- [図5]本発明における半導体素子における電極の配置を示す上面図(a)及びパッド電極の配置を示す上面図(b)である。
- [図6]本発明における半導体素子を実装するための支持基板の上面図(a)、実装した発光装置の回路図(b)及び発光装置を示す断面図(c)である。
- [図7]本発明における半導体素子を実装するための支持基板の上面図(a)、実装した発光素子の上面図(b)及び実装した発光装置の回路図(c)である。
- [図8]本発明における別の半導体素子におけるパッド電極の配置を示す上面図である。
- [図9]本発明における半導体素子を実装するための支持基板の上面図(a)及び実装した発光素子の上面図(b)である。
- [図10]本発明における半導体素子を実装した発光装置を示す断面図である。
- [図11]本発明における半導体素子を実装した別の発光装置を示す断面図である。
- [図12]本発明における半導体素子のさらに別の実施の形態(a)～(d)を示す断面図である。

## 符号の説明

- [0012] 1、30、70 半導体素子  
2、11 サファイア基板  
3 n型半導体層  
4 発光層  
5 p型半導体層  
6、65、66、67 第1金属膜  
7、21、34 第2金属膜  
8 p電極(電極)  
9、19、35 n電極  
10 絶縁膜  
12 バッファ層  
13 ノンドープGaN層  
14 n型コンタクト層  
15 n型クラッド層  
16 活性層  
17 p型クラッド層  
18 p型コンタクト層  
20 凸部  
22 Ag膜  
31 端部  
32 括れ部  
33 延伸部  
36、37 パッド電極  
38 pパッド電極  
39、39a、39b 樹脂層  
40、41、50、51、53a～53c、60、61 導体配線  
42 支持基板
-

43、45、46 発光装置  
44 バンプ電極  
47 波長変換部材  
65a、66a、67a Ag膜  
65b、65d、66b、67b Ni膜  
65c、66c、67c Pt膜  
66b Ti／Ni積層膜  
120 ステム  
120a 凹部  
121 第1のリード  
122 第2のリード  
131、141 封止部材  
150 蛍光体  
160 サブマウント部材  
161、162 電極  
200 LEDチップ  
201 実装基体  
202 凹部  
203 リード  
204 接着層  
205 サブマウント基板  
206 反射部  
207 テラス部  
208 光取り出し部  
209 封止部材  
212 パッケージ

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明の半導体素子は、上述したように、窒化物半導体層上に形成された電極と、

この電極を被覆する絶縁膜とを含んで構成される。

窒化物半導体層上に形成される電極は、窒化物半導体層上に直接接触しており、オーミック接続されていることが好ましい。ここでオーミック接続とは、当該分野で通常用いられている意味であり、例えば、その電流－電圧特性が直線又は略直線となる接合を指す。また、デバイス動作時の接合部での電圧降下及び電力損失が無視できるほど小さいことを意味する。

[0014] この電極は、少なくとも、銀又は銀合金を含む第1金属膜と、第2金属膜とから構成される。

第1金属膜は、銀の単層膜であってもよいし、銀合金の単層膜であってもよいし、銀又は銀合金を最下層に配置する多層膜であってもよい。多層膜の場合には、最下層以外の膜は、銀又は銀合金であってもよいし、銀又は銀合金を含まない電極材料により形成されていてもよい。さらに、第1金属膜は、銀又は銀合金からなる膜と、窒化物半導体層との間の一部に配置されたニッケル膜とを含んで構成されていてもよい。

[0015] また、第1金属膜は、窒化物半導体層側から第2金属膜側にかけて、その組成に傾斜があってもよい。例えば、窒化物半導体側においては銀膜又は銀と1%程度までの銀以外の元素とを含む合金等の膜であってもよく、第2金属膜側においては銀と5%程度までの銀以外の元素とを含む合金等の膜であってもよい。銀に対する銀以外の元素の割合が、窒化物半導体側から離れるにつれて大きくなることで、高い光反射特性と、第2金属側での銀との反応の抑制の両方の特性を得ることができる。

[0016] 銀合金としては、銀と、Pt、Co、Au、Pd、Ti、Mn、V、Cr、Zr、Rh、Cu、Al、Mg、Bi、Sn、Ir、Ga、Nd及びReからなる群から選択される1種又は2種以上の電極材料との合金が挙げられる。なお、Niは銀とは合金化されにくい、つまり、銀との反応が抑制されやすいが、銀膜中にNi元素を含むものであってもよい。

[0017] 最下層以外の膜は、これら電極材料及びNiを含む群から選択される1種又は2種以上の金属又は合金の単層膜又は2層以上の多層膜が挙げられる。

なかでも、第1金属膜としては、銀の単層膜が好ましく、銀と実質的に反応しない金属、言い換えると銀との反応が抑制される金属(上)/銀又は銀合金(下)の2層構造、貴金属(上)/銀又は銀合金(下)の2層構造、貴金属(上)/銀と実質的に反応し

ない金属(中)/銀又は銀合金(下)の3層構造(例えば、図12(b)参照)、貴金属2層(上)/銀と実質的に反応しない金属(中)/銀又は銀合金(下)の4層構造、貴金属(上)/2層以上の銀と実質的に反応しない金属(中)/銀又は銀合金(下)の4層以上の構造がより好ましい。

[0018] 特に、第1金属膜が、少なくとも、銀又は銀合金からなる膜と、この膜上に配置された銀との反応を抑制する金属膜との多層膜により形成されている場合、例えば、銀又は銀合金に接してNiが配置され、その上に貴金属が形成されている場合には、銀又は銀合金からなる膜において、窒化物半導体と接する面と対向する面での銀の移動を劇的に防止することができ、マイグレーションをさらに防止できる。加えて、発光層で生じた光に対して電極の反射効率が低下することを防ぎ、発光効率の高い半導体素子を得ることができる。さらに、Niと貴金属との間に、TiやTaなどを形成する場合には、窒化物半導体層と接する銀の窒化物半導体層表面での移動を防止し、マイグレーション防止としての信頼性がさらに向上する。

[0019] ここでの貴金属は白金族系金属又は金等が挙げられ、なかでもPt、金が好ましい。銀と実質的に反応しない金属、つまり銀との反応が抑制される金属としては、1000℃以下の温度で銀と実質的に反応しないか、銀との反応が抑制される金属、具体的には、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、タングステン(W)等が挙げられる。なかでも、Niが好ましい。

[0020] 銀と実質的に反応しない又は銀との反応が抑制される金属とは、具体的には銀と混合して固溶体とならない、あるいはなり難い金属のことをいい、銀の中に混ざる割合が5wtパーセントより小さければこれに含まれるものとする。

第1金属膜の膜厚は特に限定されないが、例えば、銀又は銀合金単層の場合は発光層からの光を有効に反射させることができる膜厚、具体的には、200Å～1μm程度、500Å～3000Å程度、好ましくは1000Å程度が挙げられる。積層構造の場合は、総膜厚が、500Å～5μm程度、500Å～1μm程度が挙げられ、この程度の範囲内で、それに含まれる銀又は銀合金膜を適宜調整することができる。また、積層構造の場合は、銀又は銀合金膜とその上に積層される膜とは、同一工程でパターンニン



グすることによって同一の形状であってもよいが、最下層の銀又は銀合金膜をその上に積層される膜(好ましくは、銀と反応しない金属膜)で被覆することが好ましい。これにより、銀と反応しない金属膜の上に、第1金属膜の一部としてどのような電極材料が形成されても、銀又は銀合金膜とは直接接触しないために、銀との反応を阻止することができる。

[0021] また、上述したように、第1金属膜は、銀又は銀合金膜と、窒化物半導体層との間の一部に配置されたニッケル膜とを含むことが好ましい。窒化物半導体層－ニッケル－銀又は銀合金膜の接合部を有することで、窒化物半導体層と第1金属膜との密着性が向上する。このニッケルは、銀又は銀合金膜と窒化物半導体層との間で、層として存在してもよいが、島状に形成されていることが好ましい(図12(a)の65a、参照)。窒化物半導体層－ニッケル－銀又は銀合金膜の接合部と、窒化物半導体層－銀又は銀合金膜の接合部とが共存することで、反射効率を低下させることなく、窒化物半導体層と電極との間で密着力の高い発光素子を得ることができる。ニッケル膜は、30オングストローム以下、さらに10オングストローム以下の厚みで存在していることが好ましい。この場合、銀又は銀合金膜は500 Å以上、5 μm以下の膜厚であれば、高い反射特性を得ることができる。

[0022] 第1金属膜の形成後又は第1金属膜と第2金属膜との形成後、300℃以上、600℃以下の温度でアニールすることにより、さらに窒化物半導体層－ニッケル－銀又は銀合金膜の接合部の密着性を向上させることができる。

[0023] 第1金属膜が多層膜である場合、各膜は同じ形状及び大きさでもよいが(図12(b)、65a、65b及び65c、参照)、下層の銀又は銀合金膜は、その上に積層される膜によって上面のみならず側面まで被覆されていることが好ましい(図12(c)及び(d))。その銀又は銀合金の上に積層される膜は、銀又は銀合金膜の表面におけるマイグレーションの防止を目的とする。このため、その膜(又は各膜)は、銀又は銀合金膜の上方に配置する部分の厚さより、側面に配置する部分の厚さ(銀又は銀合金膜から離れる方向への厚さ、以下同じ)を薄く形成することが好ましい(図12(c)中、 $p > s$ 、 $q > r$ )。

また、この場合、銀又は銀合金膜は、半導体層表面から離れるにしたがってそのサ

イズが小さくなるように、つまり、側面が傾斜した形状とすることが好ましい(図12(d)の67a、参照)。この膜の表面及び側面とで、銀のマイクレーションに対してバランスのとれた安定な状態を確保するためである。

[0024] 第1金属膜は、第1金属膜の積層状態によって、例えば、銀の単層膜の直上にニッケル膜が配置する場合などにおいて、少なくとも窒化物半導体層との界面において結晶化されてなる、つまり、結晶状態であることが好ましい。第1金属膜の結晶化によって、窒化物半導体層とのより良好なオーミック性を確保することができ、さらに有効にAgのマイクレーションを防止することができる。ここでの結晶化は、多結晶化又は単結晶化のいずれであつてもよいが、単結晶が優勢である状態となることが好ましい。結晶化した状態とは、例えば、断面を透過電子顕微鏡法(TEM)により観察する方法、走査型電子顕微鏡法(SEM)により観察する方法、電子回折パターンを測定する方法、超薄膜評価装置で観察する方法等によって、結晶粒の界面が視認できることを意味する。この場合の結晶粒は、例えば、 $10\sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 程度の径(長さ、高さ又は幅)を有しているものとして視認し得ることが好ましい。例えば、TEMで窒化物半導体層の表面において第1金属膜を観察したとき、断面視で幅が $1.5\mu\text{m}$ の範囲において、 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ の結晶粒が5割以上を占めていることが好ましい。

[0025] 第1金属膜を、窒化物半導体層との界面において結晶化させる方法、あるいは、第1金属膜の一部を結晶状態で形成する方法は、所定の温度で、蒸着法、スパッタ法、イオンビームアシスト蒸着法等の方法により第1金属膜を形成する方法、あるいは蒸着法、スパッタ法、イオンビームアシスト蒸着法などの方法で第1金属膜を形成した後、大気雰囲気下又は窒素雰囲気下で、 $10\sim 30$ 分間程度、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲で熱処理する方法などが挙げられる。

[0026] 第2金属膜は、特に限定されるものではなく、例えば、亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)、タングステン(W)、ランタン(La)、銅(Cu)、銀(Ag)、イットリウム(Y)、

金(Au)、アルミニウム(Al)等の金属、合金、ITO、 $\text{ZnO}_2$ 、SnO等の導電性酸化物膜の単層膜又は多層膜等が挙げられる。

[0027] 例えば、Pt単層膜、Au単層膜、Au(上)/Pt(下)の2層構造膜、Pt(上)/Au(中)/Pt(下)の3層構造膜等が好ましい。

第1金属膜が銀又は銀合金の単層膜の場合には、上述したように、銀と実質的に反応しない金属を、第2金属膜の少なくとも第1金属膜と接触する領域に配置することが好ましい。

[0028] 特に、第1金属膜が、最上層に銀又は銀合金を含まない多層膜として形成されている場合には、第2金属膜にはチタンを含むことが好ましく、第2金属膜の最下層にチタン膜を配置することが好ましい。

また、これら電極の上にワイヤボンディングなど、他の端子との接続のために通常用いられる導電性材料、例えば、金、白金等を第2金属膜の上面(接続領域)に配置させることが好ましい。さらに、後述する絶縁膜との密着性の良好な材料を第2金属膜の上面に配置させることが好ましい。

[0029] 第2金属膜の膜厚は、特に限定されるものではなく、例えば、その上にAuパンプを形成する場合には第2金属膜を比較的厚めに、共晶(Au-Sn等)パンプを形成する場合には第2金属膜を比較的薄めに設定するなど、具体的には、総膜厚が100~1000nm程度となる範囲で適宜調整することが好ましい。

第2金属膜は、第1金属膜を完全に被覆している、つまり、第1金属膜の上面のすべて及び側面の全面を実質的に被覆していることが好ましいが、第2金属膜に対して、積極的に第1金属膜を露出させるような加工を施さない程度で、若干被覆状態を脱していてもよい。なお、「第2金属膜が第1金属膜を被覆する」とは、別の膜を介して第2金属膜が第1金属膜を被覆した状態でもよいが、第2金属膜が第1金属膜に密着又は接した状態で被覆していることが好ましい。

[0030] 特に、第1金属膜が多層膜である場合、第2金属膜は、第1金属膜の側面における銀又は銀合金膜以外の第1金属膜の厚みより厚いことが好ましい(図12(d)中、 $y < z$ )。また、第2金属膜は、第1金属膜の上方に配置する部分の厚さより、側面に配置する部分の厚さが厚いことが好ましい(図12(c)及び(d)中、 $x < z$ )。これらにより、半導

体表面での銀の移動を効果的に防止することができる。

[0031] このように、特に、第1金属膜は銀又は銀合金からなり、第2金属膜が、少なくとも第1金属膜と接触する領域において、銀と実質的に反応しない金属（銀との反応が抑制される金属、例えば、ニッケル）によって形成されている場合には、窒化物半導体との界面近傍において、銀の存在率を減少させることがない。つまり、第1金属膜中の銀が、第2金属膜との反応によって第2金属膜側に拡散、移動等、さらに合金化をすることを防止することができ、発光層から照射された光を、窒化物半導体の表面付近において、高効率で反射させることができ、より発光効率を高めることが可能となる。

[0032] 絶縁膜は、上述した電極を被覆するものであればよく、例えば、窒化物膜であることが好ましい。窒化物膜としては、代表的には、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 等の単層膜又は多層膜が挙げられる。なかでも、 $\text{Si}$ を主成分とする窒化膜が好ましく、さらには $\text{SiN}$ の単層膜等が好ましい。このように、電極を被覆する絶縁膜に、 $\text{SiO}_2$ のような比較的水分の多い膜を用いず、窒素を含有する膜を用いることにより、通常の製造プロセスを行うのみで簡便に絶縁膜を形成することができることに加え、窒素原子が水分又は湿気を捉え、銀及び銀合金からなる電極への水分又は湿気を有効に防止すると考えられ、銀のマイグレーションを防止することができる。

[0033] なお、絶縁膜は、電極を完全に被覆している必要はなく、電極が他の端子との接続のために必要な領域を除いて被覆されていることが好ましい。絶縁膜の膜厚は、例えば、400～1000nm程度が適当である。

ただし、絶縁膜は、電極とともに、半導体層（例えば、p層）表面の全面を覆うことが好ましい。これにより、p層表面での銀のマイグレーションの発生を予め防止できる。

[0034] 本発明の半導体素子において、上述した窒化物半導体層は、例えば、基板上に第1導電型窒化物半導体層、発光層、第2導電型窒化物半導体層がこの順に積層されて構成されたものが挙げられる。第1導電型とは、p型又はn型を指し、第2導電型とは、第1導電型とは異なる導電型、つまりn型又はp型を示す。好ましくは、第1導電型半導体層がn型半導体層であり、第2導電型半導体層がp型半導体層である。このような構成により、電子の拡散が起こりにくいp型窒化物半導体層において、良好なオーミックコンタクトを確保して、電流拡散をより向上させながら、発光層からの光の反

射効率を最大限に発揮させることができる。したがって、光の取り出し効率を向上させることができ、高品質、高性能の発光素子を得ることができる。

- [0035] 基板としては、例えば、サファイア、スピネル、SiC、GaN、GaAs等の公知の絶縁性基板及び導電性基板を用いることができる。なかでも、サファイア基板が好ましい。

絶縁性基板は、最終的に取り除いてもよいし、取り除かなくてもよい。絶縁性基板を取り除く場合、p電極及びn電極は、同一面側に形成されていてもよいし、異なる面に形成されていてもよい。絶縁性基板を取り除かない場合、通常、p電極およびn電極はいずれも窒化物半導体層上の同一面側に形成されることになる。

- [0036] なお、基板としては、その表面が平坦であるもののみならず、発光層で発生した光を乱反射することができる程度の凹凸等が規則的又は不規則的に形成されていてもよい。

窒化物半導体層としては、特に限定されるものではないが、例えば、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x+y \leq 1$ )等の窒化ガリウム系化合物半導体が好適に用いられる。窒化物半導体層は、単層構造でもよいが、MIS接合、PIN接合又はPN接合を有したホモ構造、ヘテロ構造又はダブルヘテロ構造等の積層構造であってもよく、超格子構造や、量子効果が生ずる薄膜を積層した単一量子井戸構造又は多重量子井戸構造であってもよい。また、n型、p型のいずれかの不純物がドーピングされていてもよい。この窒化物半導体層は、例えば、有機金属気相成長法(MOCVD)、ハイドライド気相成長法(HVPE)、分子線エピタキシャル成長法(MBE)、スパッタ法、イオンプレーティング法、電子シャワー法等の公知の技術により形成することができる。窒化物半導体層の膜厚は特に限定されるものではなく、種々の膜厚のものを適用することができる。

- [0037] 窒化物半導体層の積層構造としては、例えば、次の(1)～(5)に示すものが挙げられる。

(1) GaNよりなるバッファ層(膜厚:200 Å)、Siドーブn型GaNよりなるn型コンタクト層(4 μm)、アンドーブ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる単一量子井戸構造の発光層(30 Å)、Mgドーブp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなるp型クラッド層(0.2 μm)、Mgドーブp型GaNよりなるp型コンタクト層(0.5 μm)。

- [0038] (2) AlGaInからなるバッファ層(膜厚:約100 Å)、アンドープGaIn層(1 μm)、Siを $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaInからなるn側コンタクト層(5 μm)、アンドープGaInからなる下層(3000 Å)と、Siを $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaInからなる中間層(300 Å)と、アンドープGaInからなる上層(50 Å)との3層からなるn側第1多層膜層(総膜厚:3350 Å)、アンドープGaIn(40 Å)とアンドープ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (20 Å)とが繰り返し交互に10層ずつ積層されてさらにアンドープGaIn(40 Å)が積層された超格子構造のn側第2多層膜層(総膜厚:640 Å)、アンドープGaInからなる障壁層(250 Å)と $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ からなる井戸層(30 Å)とが繰り返し交互に6層ずつ積層されてさらにアンドープGaInからなる障壁層(250 Å)が積層された多重量子井戸構造の発光層(総膜厚:1930 Å)、Mgを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 含む $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (40 Å)とMgを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 含む $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ (25 Å)とが繰り返し5層ずつ交互に積層されてさらにMgを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 含む $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (40 Å)が積層された超格子構造のp側多層膜層(総膜厚:365 Å)、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 含むGaInからなるp側コンタクト層(1200 Å)。
- [0039] (3) AlGaInからなるバッファ層(膜厚:約100 Å) アンドープGaIn層(1 μm)、Siを $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaInからなるn側コンタクト層(5 μm)、アンドープGaInからなる下層(3000 Å)と、Siを $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaInからなる中間層(300 Å)と、アンドープGaInからなる上層(50 Å)との3層からなるn側第1多層膜層(総膜厚:3350 Å)、アンドープGaIn(40 Å)とアンドープ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (20 Å)とが繰り返し交互に10層ずつ積層されてさらにアンドープGaIn(40 Å)が積層された超格子構造のn側第2多層膜層(総膜厚:640 Å)、アンドープGaInからなる障壁層(250 Å)と $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ からなる井戸層(30 Å)と $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ からなる第1の障壁層(100 Å)とアンドープGaInからなる第2の障壁層(150 Å)が繰り返し交互に6層ずつ積層されて形成された多重量子井戸構造の発光層(総膜厚:1930 Å)(繰り返し交互に積層する層は3層~6層の範囲が好ましい)、Mgを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 含む $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (40 Å)とMgを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 含む $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ (25 Å)とが繰り返し5層ずつ交互に積層されてさらにMgを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 含む $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ (40 Å)が積層された超格子構造のp側多層膜層(総膜厚:365 Å)、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 含むGaInからなるp側コンタクト層(1200 Å)。

- [0040] なお、このうち、n側に設けるアンドープGaNからなる下層(3000 Å)を、下からアンドープGaNからなる第1の層(1500 Å)、Siを $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 含むGaNからなる第2の層(100 Å)及びアンドープGaNからなる第3の層(1500 Å)からなる3層構造の下層とすることで、発光素子の駆動時間経過に伴う $V_f$ の変動を抑えることが可能となる。
- [0041] さらに、p側多層膜層とp側コンタクト層との間に、GaN又はAlGaN(2000 Å)を形成してもよい。この層は、アンドープで形成され、隣接する層からのMgの拡散によりp型を示す。この層を設けることで、発光素子の静電耐圧が向上する。この層は、静電保護機能を別途設けた発光装置に用いる場合にはなくてもよいが、発光素子外部に静電保護素子など、静電保護手段を設けない場合には、静電耐圧を向上させることができるので、設けることが好ましい。
- [0042] (4) バッファ層、アンドープGaN層、Siを $6.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaNからなるn側コンタクト層、アンドープGaN層(以上が総膜厚6nmのn型窒化物半導体層)、Siを $2.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaN障壁層とInGaN井戸層とを繰り返し5層ずつ交互に積層された多重量子井戸の発光層(総膜厚:1000 Å)、Mgを $5.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaNからなるp型窒化物半導体層(膜厚:1300 Å)。
- さらに、p型窒化物半導体層の上にInGaN層(30~100 Å、好ましくは50 Å)を有してもよい。これにより、このInGaN層が電極と接するp側コンタクト層となる。
- [0043] (5) バッファ層、アンドープGaN層、Siを $1.3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 含むGaNからなるn側コンタクト層、アンドープGaN層(以上が総膜厚6nmのn型窒化物半導体層)、Siを $3.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 含むGaN障壁層とInGaN井戸層とを繰り返し7層ずつ交互に積層された多重量子井戸の発光層(総膜厚:800 Å)、Mgを $2.5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 含むGaNからなるp型窒化物半導体層。このp型窒化物半導体層の上には、p側コンタクト層として、InGaN層(30~100 Å、好ましくは50 Å)を形成してもよい。
- [0044] これらの半導体層によって構成される半導体素子は、平面視において、通常、四角形又は略これに近い形状であり、第1半導体層は、1つの半導体素子の一部の領域において、第2半導体層及び発光層、任意に第1半導体層の深さ方向の一部が除去されて、その表面が露出する露出領域を有している。そして、この露出した第1半導体層の表面には、第1電極が形成されている。

[0045] 本発明の半導体素子は、少なくとも、露出領域であって第1電極が形成されていない領域(半導体素子の外縁部も含む)に、複数の凹凸が形成されていることが好ましい。つまり、後述するように、発光層が存在しているとしても、正孔及び電子が供給されないために、発光層として機能せず、それ自体発光しない領域に、複数の凹凸が形成されていることが好ましい。

[0046] このように、凹凸が形成されていることにより、(1)第1半導体層内を導波する光が、凸部内部に取り込まれ、凸部の頂部又はその途中部分から取り出され、(2)第1半導体層内を導波する光が、凸部の根本にて乱反射し、取り出され、(3)発光層端面から側方に出射した光が、複数の凸部により反射散乱され、取り出されると考えられ、つまり、横方向(半導体素子の側面方向)に出射する光を凹凸によって第2半導体層側及び基板側(半導体素子の上下方向)に選択的に出射させることができ、これにより、光取り出し効率を、例えば、10～20%程度向上させることができるとともに、光指向性の制御を行うことができる。特に、発光層をそれよりも屈折率の低い層で挟んだ構造(所謂、ダブルヘテロ構造)の半導体素子においては、これら屈折率の低い層間で光が閉じ込められてしまうために、側面方向への光が主となってしまいが、このような構造の発光素子に対して、特に効果的である。さらに、凹凸を複数設けることにより、第2半導体層側及び基板側の全領域に渡って均一な光取り出しが可能となる。

[0047] 凹凸は、露出した第1半導体層上に、半導体層を成長させるなどして、凸部を形成するための特別な工程を行ってもよいが、第1半導体層を露出させる際又は各チップに分割するために所定の領域を薄膜化する際などに、同時に形成することが好ましい。これにより、製造工程の増加を抑えることができる。このように、凹凸は、半導体素子の半導体積層構造と同じ積層構造、つまり、異なる材料の複数層から構成されているために、各層の屈折率の差異により、凸部に取り込まれた光が、各層の界面で反射し易くなり、結果として、第2半導体層側及び基板側への光取り出し向上に寄与しているものと考えられる。

[0048] 凹凸における凸部は、半導体素子断面において、少なくとも発光層とそれに隣接する第1半導体層との界面より高ければよいが、発光層よりも第2半導体層側にその頂部が位置することが好ましく、さらに、第2半導体層と実質的に同じ高さであること



がより好ましい。つまり、凸部の頂部が発光層よりも高くなるように形成されていることが好ましい。凸部を、第2半導体層を含むように構成することにより、それらの頂部が略同じ高さとなるので、後述する第2電極などに遮られることなく、凸部の頂部から第2半導体層側(及び基板側)に効果的に光を取り出すことができる。凸部を第2半導体層、好ましくは第2電極よりも高くなるように構成することにより、より効果的に光を取り出すことができる。また、凸部間の凹部は、少なくとも発光層とそれに隣接する第2半導体層との界面より低ければよく、発光層よりも低くなるように形成されていることが好ましい。

[0049] 凹凸の密度は特に限定されるものではなく、1つの半導体素子において、少なくとも100個以上、好ましくは200個以上、さらに好ましくは300個以上、より好ましくは500個以上とすることができる。これにより、上記効果をより向上させることができる。なお、電極形成面側から見て、凹凸が形成される領域が占める面積の割合は、20パーセント以上、好ましくは30パーセント以上、さらに好ましくは40パーセント以上とすることができる。上限は特に限定されないが、80パーセント以下とすることが好ましい。また、1つの凸部の面積は、凸部の根本で、 $3\sim 300\mu\text{m}^2$ 、好ましくは $6\sim 80\mu\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $12\sim 50\mu\text{m}^2$ とすることができる。

[0050] 凸部は、その縦断面形状が、四角形、台形、半円等のような形状であつてもよいが、台形、つまり、凸部自体が徐々に細くなる円錐台形状であることが好ましい。この場合の凸部の傾斜角は、例えば、 $30^\circ\sim 80^\circ$ が挙げられ、 $40^\circ\sim 70^\circ$ が好ましい。つまり、凸部が先端に向かって徐々に細くなるように傾斜させることにより、発光層からの光を凸部表面にて全反射させて、あるいは、第1半導体層を導波した光を散乱させ、結果として第2半導体層側(及び基板側)への光取り出しを効果的に行うことができる。加えて、光の指向性制御がより容易になるとともに、全体としてより均一な光取り出しが可能となる。

[0051] なお、凸部は、円錐台形状である場合、台形の上辺(第2半導体層側)において、さらに凹部が形成されていてもよい。これにより、第1半導体層内を導波してきた光が凸部内部に侵入した際に、凸部の頂部に形成された凹部により、第2半導体層側(及び基板側)に光が出射されやすくなる。

さらに、凸部は、半導体積層構造の出射端面とほぼ垂直をなす方向において、2以上、好ましくは3以上、少なくとも部分的に重複して配置されていることが好ましい。これにより、発光層からの光が、高確率で凸部に作用させることとなるので、上記効果をより容易に得ることができる。

- [0052] 本発明の半導体素子は、通常、フリップチップ実装（フェイスダウン実装）により、支持基板に実装され、半導体発光装置を構成する。

支持基板は、少なくとも発光素子の電極に対向する面に配線が施され、任意に保護素子等が形成されていてもよく、フリップチップ実装された発光素子を固定・支持する。支持基板は、発光素子と熱膨張係数がほぼ等しい材料、例えば、窒化物半導体素子に対して窒化アルミニウムが好ましい。これにより、支持基板と発光素子との間に発生する熱応力の影響を緩和することができる。また、静電保護素子等の機能を付加することができ、安価であるシリコンを用いてもよい。配線のパターンは、特に限定されるものではないが、例えば、正負一對の配線パターンが絶縁分離されて互いに一方を包囲するように形成されることが好ましい。

- [0053] 支持基板をリード電極に接続する際には、発光素子に対向する面からリード電極に対向する面にかけて導電部材により配線が施されていてもよい。

保護素子の機能を備える支持基板としては、例えば、Siダイオード素子のn型シリコン基板を利用することができる。このn型シリコン基板内に選択的に不純物イオンの注入を行うことにより1以上のp型半導体領域を形成し、逆方向ブレイクダウン電圧を所定の電圧に設定する。そして、このシリコン基板のp型半導体領域及びn型半導体領域（n型シリコン基板自体）の上に、p電極及びn電極を形成する。これらのp電極及びn電極の一部は、それぞれボンディングパッドとすることができる。あるいは、n型シリコン基板の下面にAu等からなるn電極を形成し、ボンディングパッドとしてもよい。なお、半導体領域には、p電極及び／又はn電極として、銀白色の金属材料（例えば、Al、Ag）からなる反射膜の機能を備える電極が形成されていてもよい。

- [0054] 半導体素子を支持基板に実装する場合には、例えば、支持基板にAu等からなるバンプを載置するか、上述した保護素子におけるp電極及び／又はn電極をバンプとして用いて、半導体素子のp電極及びn電極を、支持基板に形成されたバンプ又は

電極に対向させ、電気的および機械的に接続する。接続は、例えば、Au、共晶材（Au-Sn、Ag-Sn）、ハンダ（Pb-Sn）、鉛フリーハンダ等の接合部材によって、超音波接合及び／又は熱処理によって行うことができる。配線とリード電極とを直接接続する場合、例えば、Auペースト、Agペースト等の接合部材によって接続することができる。Auをバンプとして用いる場合には、超音波と熱とををかけて接続を得るために、発光素子における半導体層にダメージを与える恐れがある。したがって、半導体素子の第2金属膜として、最上層に、Au膜、Au(上)／Pt(下)膜、Au(上)／Pt(中)／Rh(下)膜、Au(上)／Pt(中)／Rh(中)／Au(下)膜のいずれかを形成することが好ましい。共晶材をバンプとして用いる場合には、熱をかけるのみであるため、第2金属膜としてAu膜を形成するのみでもよいし、第1金属膜はAgの単層膜としてもよい。バンプを用いる場合には、バンプの面積が大きく、数が多いことが好ましい。これにより、発光素子からの放熱性を向上させることができるとともに、発光素子の支持基板への接合強度を高めることができる。

- [0055] なお、保護素子（例えば、ダイオード）が支持基板に形成されている場合には、半導体素子と保護素子とは、2つのダイオードの直列接続による双方向ダイオードと、半導体素子との並列接続とすることが好ましい。これにより、半導体素子は、順方向・逆方向の過電圧から保護され、信頼性の高い半導体装置とすることができる。
- [0056] 本発明の半導体素子は、発光素子から光の一部をそれとは異なる波長の光に変換する光変換部材を有していてもよい。光変換部材は、通常、発光素子からの発光波長によって励起され蛍光光を発する蛍光物質と、結着材とを含んで構成される。これにより、発光素子の光を変換させ、発光素子からの光と、変換光や蛍光光との混色により、白色系、電球色などに発光する発光装置を提供することができる。光変換部材は、通常、光取出面し側に設けられており、基板側、つまり電極形成面側とは反対側に配置することが好ましい。また、複数の半導体素子を1つの支持基板に搭載する場合には、発光素子間の隙間にこの部材が形成されていてもよい。
- [0057] 光変換部材は、後述する、発光素子を被覆する封止部材、発光素子がフリップチップ実装されたサブマウントを他の支持体に固着させるダイボンド材、発光素子と支持基板の周囲に設けられる樹脂層、サブマウントおよびパッケージのような支持基体な

どの各構成部材中および／または各構成部材の周辺において、無機蛍光体や有機蛍光体のような種々の蛍光物質を配置または結着材中に含有させて構成することができる。

[0058] 特に、封止部材と組み合わされる蛍光物質は、封止部材の発光観測面側表面を被覆するようにシート状に設けられる他、封止部材の発光観測面側表面および発光素子から離間させた位置に、蛍光体を含む層、シート、キャップあるいはフィルターとして封止部材の内部に設けることもできる。また、フリップチップ実装された発光素子を被覆するように形成される波長変換部材は、蛍光体を含む結着材を材料として、メタルマスクやスクリーン版によるスクリーン印刷や孔版印刷により形成されることが好ましい。このように形成することにより、発光素子の周囲に均一な膜厚を有する波長変換部材を形成することが容易にできる。

[0059] 結着剤としては、例えば、エポキシ樹脂のような透光性樹脂、耐光性の高いシリコン樹脂、金属アルコキシドを出発原料としてゾルゲル法により生成される透光性無機材料等を挙げることができる。

発光素子からの光と、蛍光体が発光した光が補色関係などにある場合、それぞれの光を混色させることで白色系の混色光を発光することができる。具体的には、発光素子からの光と、それによって励起され発光する蛍光体の光がそれぞれ光の3原色(赤色系、緑色系、青色系)に相当する場合や発光素子が発光した青色系の光と、それによって励起され発光する蛍光体の黄色系の光が挙げられる。

[0060] 発光装置の発光色は、蛍光体と、蛍光体の結着剤として働く各種樹脂、ガラス等の無機部材との比率、蛍光体の比重、蛍光体の量および形状などを種々調整すること、及び発光素子の発光波長を選択することにより、混色光の色温度を変化させ、電球色領域の光など任意の白色系の色調を提供することができる。発光装置の外部には、発光素子からの光と蛍光体からの光がモールド部材を効率よく透過することが好ましい。

[0061] このような蛍光体は、気相や液相中で自重によって沈降するため、気相や液相中に分散させ均一に放出させ、特に液相中においては懸濁液を静置させることで、より均一性の高い蛍光体を有する層を形成させることができる。さらに、所望に応じて複

数回繰り返すことにより所望の蛍光体量を設定することができる。

以上のようにして形成される蛍光体は、発光装置の表面上において一層からなる波長変換部材中に二種類以上含有させてもよいし、二層以上からなる波長変換部材中にそれぞれ一種類あるいは二種類以上含有させてもよい。これにより、異なる種類の蛍光体からの光の混色による白色光が得られる。この場合、各蛍光物質から発光される光をより良く混色しかつ色ムラを減少させるために、各蛍光体の平均粒径及び形状は類似していることが好ましい。

[0062] 蛍光体の粒径とは、体積基準粒度分布曲線により得られる値であり、体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により蛍光体の粒度分布を測定し得られるものである。具体的には、気温25℃、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に蛍光体を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-2000A)により、粒径範囲0.03 μm～700 μmにて測定し得られたものである。

[0063] 蛍光体は、YAG系蛍光体に代表されるアルミニウム・ガーネット系蛍光体と、赤色系の光を発光可能な蛍光体、特に窒化物系蛍光体とを組み合わせたものを使用することもできる。これらのYAG系蛍光体および窒化物系蛍光体は、混合して波長変換部材中に含有させてもよいし、複数の層から構成される波長変換部材中に別々に含有させてもよい。

[0064] (アルミニウム・ガーネット系蛍光体)

アルミニウム・ガーネット系蛍光体とは、Alを含み、かつY、Lu、Sc、La、Gd、Tb、Eu及びSmから選択された少なくとも一つの元素と、Ga及びInから選択された一つの元素とを含み、希土類元素から選択された少なくとも一つの元素で賦活された蛍光体であり、LEDチップから発光された可視光や紫外線で励起されて発光する蛍光体である。

[0065] 例えば、 $YAlO_3:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_4Al_2O_9:Ce$ 、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_3(A_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}:Ce$ 、 $Tb_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 、 $Y_{2.90}Ce_{0.05}Tb_{0.05}Al_5O_{12}$ 、 $Y_{2.94}Ce_{0.05}Pr_{0.01}Al_5O_{12}$ 、 $Y_2Ce_{2.90}Pr_{0.05}Al_5O_{12}$ 等が挙げられる。特にYを含み、かつCeあるいはPrで賦活され組成の異なる二種類以上のイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体(イットリウ

ム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体(以下、「YAG系蛍光体」と呼ぶ。))が利用される。特に、高輝度且つ長時間の使用時においては $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  ( $0 \leq x < 1, 0 \leq y \leq 1$ , 但し、Reは、Y, Gd, Laからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。)などが好ましい。

[0066]  $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが470nm付近などにさせることができる。また、発光ピークも530nm付近にあり720nmまで裾を引くブロードな発光スペクトルをもたせることができる。

[0067] 蛍光体は、2種類以上の蛍光体を混合させてもよい。即ち、上述したYAG系蛍光体について言えば、Al、Ga、Y、La及びGdやSmの含有量が異なる2種類以上の $(\text{Re}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  蛍光体を混合させてRGBの波長成分を増やすことができる。また、現在のところ半導体素子の発光波長には、バラツキが生ずるものがあるため2種類以上の蛍光体を混合調整して所望の白色系の混色光などを得ることができる。具体的には、発光素子の発光波長に合わせて色度点の異なる蛍光体の量を調整し含有させることでその蛍光体間と発光素子で結ばれる色度図上の任意の点を発光させることができる。

[0068] 発光層に窒化物系化合物半導体を用いた発光素子から発光した青色系の光と、青色光を吸収させるためボディカラーが黄色である蛍光体から発光する緑色系の光と、赤色系の光とを混色表示させると所望の白色系発光色表示を行うことができる。このような混色光を発光させるために、蛍光体の粉体又はバルクを、エポキシ樹脂、アクリル樹脂或いはシリコン樹脂などの各種樹脂;酸化珪素、酸化アルミニウムなどの透光性無機物中に含有させることもできる。このように蛍光体が含有されたものは、発光素子からの光が透過する程度に薄く形成させたドット状のもの、層状ものなど、用途に応じて種々用いることができる。蛍光体と透光性無機物との比率や塗布、充填量を調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより、白色を含め電球色など任意の色調が得られる。

[0069] また、2種類以上の蛍光体をそれぞれ発光素子からの入射光に対して順に配置させることによって効率よく発光させることができる。即ち、反射部材を有する発光素子

上には、長波長側に吸収波長があり、長波長に発光可能な蛍光体が含有された色変換部材と、それよりも長波長側に吸収波長があり、より長波長に発光可能な色変換部材とを積層などさせることで反射光を有効利用することができる。

- [0070] YAG系蛍光体を使用すると、放射照度として $(E_e) = 0.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上、 $1000 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の発光素子と接する又は近接して配置された場合においても高効率に十分な耐光性を有する発光装置とすることができる。
- [0071] セリウムで賦活された緑色系が発光可能なYAG系蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nmから470nm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 $\lambda_p$ も510nm付近にあり、700nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを有する。一方、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である赤色系が発光可能なYAG系蛍光体でも、ガーネット構造であり熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420nmから470nm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長 $\lambda_p$ が600nm付近にあり750nm付近まで裾を引くブロードな発光スペクトルを有する。
- [0072] ガーネット構造のYAG系蛍光体の組成において、Alの一部をGaで置換することで発光スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び／又はLaで置換することで、発光スペクトルが長波長側へシフトする。このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。したがって、長波長側の強度がGdの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を利用して白色系発光に変換するための理想条件を備えている。Yの置換が2割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくなり、8割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する。
- [0073] また、励起吸収スペクトルについても同様に、ガーネット構造のYAG系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換することで励起吸収スペクトルが短波長側にシフトし、また組成のYの一部をGd及び／又はLaで置換することで、励起吸収スペクトルが長波長側へシフトする。YAG系蛍光体の励起吸収スペクトルのピーク波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長より短波長側にあることが好ましい。このように構成すると、発光素子に投入する電流を増加させた場合、励起吸収スペクトルのピーク

波長は、発光素子の発光スペクトルのピーク波長にほぼ一致するため、蛍光体の励起効率を低下させることなく、色度ズレの発生を抑えた発光装置を形成することができる。

[0074] アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、以下のような方法で製造することができる。

まず、Y、Gd、Ce、La、Al、Sm、Pr、Tb及びGaの原料として酸化物又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。あるいは、Y、Gd、Ce、La、Sm、Pr、Tbの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。

[0075] これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、この焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥し、最後に篩を通すことによって、蛍光体を得ることができる。

[0076] また、蛍光体の原料を混合した混合原料とフラックスからなる混合物を、大気中又は弱還元雰囲気中で焼成する第一焼成工程と、還元雰囲気中にて焼成する第二焼成工程とからなる、二段階焼成を行うことにより、蛍光体を製造することができる。ここで、弱還元雰囲気とは、混合原料から所望の蛍光体を形成する反応過程において必要な酸素量は少なくとも含むように設定された弱い還元雰囲気のことをいい、この弱還元雰囲気中において所望とする蛍光体の構造形成が完了するまで焼成することにより、蛍光体の黒変を防止し、かつ光の吸収効率の低下を防止できる。また、第二焼成工程における還元雰囲気とは、弱還元雰囲気より強い還元雰囲気をいう。このように二段階で焼成すると、励起波長の吸収効率の高い蛍光体を得られる。

[0077] このように形成された蛍光体を用いて、発光装置を形成する場合には、所望の色調を得るために必要な蛍光体量を減らすことができ、光取り出し効率を向上させることができる。

組成の異なる2種類以上のセリウムで賦活されたアルミニウム・ガーネット系蛍光体は、混合して用いても良いし、それぞれ独立して配置してもよい。蛍光体をそれぞれ独立して配置する場合、発光素子から光をより短波長側で吸収発光しやすい蛍光体



、それよりも長波長側で吸収発光しやすい蛍光体の順に配置することが好ましい。これによって効率よく吸収及び発光させることができる。

[0078] (ルテチウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体)

ルテチウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、一般式  $(\text{Lu}_{1-a-b} \text{R}_a \text{M}_b)(\text{Al}_{1-c} \text{Ga}_c)_5 \text{O}_{12}$  (但し、RはCeを必須とする少なくとも1種以上の希土類元素である。MはSc、Y、La、Gdから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq a+b < 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.8$ である。)で表される蛍光体である。例えば、組成式が  $(\text{Lu}_{0.99} \text{Ce}_{0.01})_3 (\text{Al}_{0.3} \text{Ga}_{0.7})_5 \text{O}_{12}$ 、 $(\text{Lu}_{0.90} \text{Ce}_{0.10})_3 (\text{Al}_{0.3} \text{Ga}_{0.7})_5 \text{O}_{12}$ 、 $(\text{Lu}_{0.99} \text{Ce}_{0.01})_3 (\text{Al}_{0.5} \text{Ga}_{0.5})_5 \text{O}_{12}$  で表される。

[0079] ルテチウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体(以下、「LAG系蛍光体」と呼ぶことがある。)は、次のようにして得られる。

蛍光体原料として、ルテチウム化合物、希土類元素Rの化合物、希土類元素Mの化合物、アルミニウム化合物及びガリウム化合物を用い、各化合物について上記一般式の割合になるように秤取し、混合するか、又はこれら蛍光体原料にフラックスを加えて混合し、原料混合物を得る。

[0080] この原料混合物をルツボに充填した後、還元性雰囲気中、1200～1600℃で焼成し、冷却後、分散処理することにより、上記一般式で表される蛍光体を得られる。

蛍光体原料として、酸化物又は熱分解により酸化物となる炭酸塩、水酸化物等の化合物が好ましく用いられる。また、蛍光体原料として、蛍光体を構成する各金属元素を全部又は一部含む共沈物を用いることもできる。例えば、これらの元素を含む水溶液にアルカリ、炭酸塩等の水溶液を加えると共沈物を得られ、これを乾燥又は熱分解して用いることができる。また、フラックスとしてはフッ化物、ホウ酸塩等が好ましく、蛍光体原料100重量部に対し0.01～1.0重量部の範囲で添加する。焼成雰囲気は、賦活剤のセリウムが酸化されない還元性雰囲気が好ましい。水素濃度が3.0体積%以下の水素・窒素の混合ガス雰囲気がより好ましい。焼成温度は1200～1600℃が好ましく、目的の中心粒径の蛍光体を得ることができる。より好ましくは1300～1500℃である。

[0081] 上記一般式において、Rは賦活剤であり、Ceを必須とする少なくとも1種以上の希

土類元素であつて、具体的には、Ce、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luである。RはCeのみでもよいが、CeとCe以外の希土類元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素とを含んでもよい。Ce以外の希土類元素は、共賦活剤として作用するためである。ここで、CeがR全量に対し70mol%以上含有されていることが好ましい。a値(R量)は、発光輝度の低下を考慮して、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ が好ましく、 $0.001 \leq a \leq 0.4$ がより好ましく、 $0.005 \leq a \leq 0.2$ がさらに好ましい。b値(M量)は、 $0 \leq b \leq 0.5$ が好ましく、より好ましくは $0 \leq b \leq 0.4$ であり、さらに好ましくは $0 \leq b \leq 0.3$ である。例えば、MがYの場合、b値が0.5を越えると長波長紫外線～短波長可視光、特に360～410nm励起による発光輝度が非常に低下してしまう。c値(Ga量)は、発光波長が短波長にシフトして発光輝度が低下することを防止するために、 $0 \leq c \leq 0.8$ が好ましく、より好ましくは $0 \leq c \leq 0.5$ である。

[0082] LAG系蛍光体の中心粒径は1～100  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは5～50  $\mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは5～15  $\mu\text{m}$ の範囲である。1  $\mu\text{m}$ より小さい蛍光体は、凝集体を形成しやすい傾向にある。これに対し、5～50  $\mu\text{m}$ の粒径範囲の蛍光体は、光の吸収率及び変換効率が高く、光変換部材も形成しやすい。このように、光学的に優れた特徴を有する粒径の大きな蛍光体を含有させることにより、発光装置の量産性も向上する。また、上記中心粒径値を有する蛍光体が頻度高く含有されていることが好ましく、頻度値は20%～50%が好ましい。このように粒径のパラツキが小さい蛍光体を用いることにより、より色ムラが抑制され良好な色調を有する発光装置が得られる。

[0083] ルテチウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は300nm～550nmの波長域の紫外線又は可視光により効率よく励起され発光することから、光変換部材に含有される蛍光体として有効に利用することができる。さらに、組成式の異なる複数種のLAG系蛍光体又はLAG系蛍光体を他の蛍光体とともに用いることにより、発光色を種々変化させることができる。半導体素子からの青色系の発光と、この発光を吸収し黄色系の発光する蛍光体からの発光との混色により、白色系の混色光を発光する従来の発光装置は、発光素子からの光の一部を透過させて利用するため、構造自体を簡略化できると共に出力向上を行いやすいという利点がある。その一方、上記発光装置は、

2色の混色による発光であるため、演色性が十分でなく、改良が求められている。そこで、LAG系蛍光体を利用して白色系の混色光を発する発光装置は、従来の発光装置と比較してその演色性を向上させることができる。また、LAG系蛍光体は、YAG系蛍光体と比較して温度特性に優れるため、劣化、色ずれの少ない発光装置を得ることができる。

[0084] (窒化物系蛍光体)

この蛍光体は、Nを含み、かつBe、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnから選択された少なくとも一つの元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfから選択された少なくとも一つの元素とを含み、希土類元素から選択された少なくとも一つの元素で賦活された窒化物系蛍光体も利用することができる。また、窒化物系蛍光体としては、LEDチップから発光された可視光、紫外線、及びYAG系蛍光体からの発光を吸収することによって励起され発光する蛍光体をいう。

[0085] 例えば、 $\text{Sr}_{2.5} \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Ba}_{2.5} \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Mg}_2 \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Zn}_2 \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{SrSi}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{BaSi}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{MgSi}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{ZnSi}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{SrGe}_2 \text{N}_{5.8} : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{BaGe}_2 \text{N}_{5.8} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{MgGe}_2 \text{N}_{5.8} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{ZnGe}_2 \text{N}_{5.8} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{SrGe}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{BaGe}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{MgGe}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{ZnGe}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{Sr}_{1.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{5.8} \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Ba}_{1.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{5.8} \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{Mg}_{1.5} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{5.8} \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Zn}_{1.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{5.8} \text{N}_8 : \text{Eu}$ , Ce,  $\text{Sr}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , La,  $\text{Ba}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , La,  $\text{Mg}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Nd,  $\text{Zn}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Si}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Nd,  $\text{Sr}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Ge}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Tb,  $\text{Ba}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Ge}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Tb,  $\text{Mg}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Ge}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Zn}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{Ge}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Sr}_{0.2} \text{Ca}_{0.2} \text{SiGeN}_{10} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Ba}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{SiGeN}_{10} : \text{Eu}$ , Pr,  $\text{Mg}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{SiGeN}_{10} : \text{Eu}$ , Y,  $\text{Zn}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{SiGeN}_{10} : \text{Eu}$ , Y,  $\text{Sr}_{2.5} \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Pr}$ ,  $\text{Ba}_{2.5} \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Pr}$ ,  $\text{Sr}_{2.5} \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Tb}$ ,  $\text{BaGe}_{7.10} \text{N}_{10} : \text{Ce}$ などが挙げられるがこれに限定されない。

[0086] 窒化物蛍光体に含有される希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち少なくとも1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置を有する。酸化物の

希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。その反面、残光を短くするなどの利点もある。

[0087] Mnを用いると、粒径を大きくすることができ、発光輝度の向上を図ることができる。また、Laを共賦活剤として使用する場合、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )は白色の結晶で、空气中に放置すると速やかに炭酸塩に代わるため、不活性ガス雰囲気中で保存することが好ましい。Prを共賦活剤として使用する場合、酸化プラセオジム( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )は、通常の希土類酸化物 $\text{Z}_2\text{O}_3$ と異なり、非化学量論的酸化物で、プラセオジムのシュウ酸塩、水酸化物、炭酸塩などを空气中で800℃に加熱すると $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ の組成をもつ黒色の粉体として得られる。 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ はプラセオジム化合物合成の出発物質となり、高純度のものが市販されている。

[0088] 特に、Mnが添加された $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Si}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}-\text{Si}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}-\text{Si}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドである。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $\text{L}_X\text{Si}_Y\text{N}_{(2/3X+4/3Y)}:\text{Eu}$ 若しくは $\text{L}_X\text{Si}_Y\text{O}_Z\text{N}_{(2/3X+4/3Y-2/3Z)}:\text{Eu}$ (Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれか。)で表される。一般式中、X及びYは、 $X=2$ 、 $Y=5$ 又は、 $X=1$ 、 $Y=7$ であることが好ましいが、任意のものも使用できる。具体的には、基本構成元素は、Mnが添加された( $\text{Sr}_X\text{Ca}_{1-X}$ ) $\text{Si}_2\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_X\text{Ca}_{1-X}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ で表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiからなる群より選ばれた少なくとも1種以上が含有されていてもよい。Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれかである。SrとCaは、所望により配合比を変えることができる。蛍光体の組成にSiを用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を得られる。

[0089] 発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。すなわち、本蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 $\text{Eu}^{2+}$ を賦活剤として用いる。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

添加物であるMnは、 $\text{Eu}^{2+}$ の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率

等の発光効率の向上を図る。Mnは、原料中に含有させるか、又は、製造工程中にMn単体若しくはMn化合物を含有させ、原料と共に焼成する。

- [0090] 蛍光体は、基本構成元素中に又は基本構成元素とともに、Mg、Ga、In、Li、Na、K、Re、Mo、Fe、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Al、Mg、Cr及びNiは、残光を抑えることができる。
- [0091] このような窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。窒化物系蛍光体をYAG系蛍光体と共に使用して、発光素子により発光された光と、窒化物系蛍光体による黄色から赤色光とが混色により暖色系の白色系の混色光を発光する発光装置を提供する。窒化物系蛍光体の他に加える蛍光体には、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。
- [0092] ここで、発光素子により発光された光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の黄色光とが混色により白色系の混色光を発する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と赤色発光する蛍光体とを、透光性を有するコーティング部材中に一緒に混合し、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより白色系の混色光を発光する発光装置を提供することができる。特に好ましいのは、色度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色系の発光装置である。但し、所望の色温度の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の蛍光体量と、赤色発光の蛍光体量を適宜変更することもできる。この白色系の混色光を発光する発光装置は、特殊演色評価数R9の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せのみの白色系発光装置は、色温度 $T_{cp}=4600K$ 付近において特殊演色評価数R9がほぼ0に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数R9を高

めることが解決課題となっていたが、本発明において赤色発光の蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と共に用いることにより、色温度 $T_{cp}=4600K$ 付近において特殊演色評価数 $R_9$ を40付近まで高めることができる。

[0093] 次に、蛍光体 $((Sr_xCa_{1-x})_2SiN_5:Eu)$ の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Mn、Oが含有されている。

まず、原料のSr、Caを粉砕する。原料のSr、Caは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。また原料Sr、Caには、B、Al、Cu、Mg、Mn、MnO、 $Mn_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ などを含有するものでもよい。原料のSr、Caは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られたSr、Caは、平均粒径が約 $0.1\mu m$ から $15\mu m$ であることが好ましい。Sr、Caの純度は、2N以上であることが好ましい。より混合状態を良くするため、金属Ca、金属Sr、金属Euのうち少なくとも1以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

[0094] 原料のSiを粉砕する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 $Si_3N_4$ 、 $Si(NH_2)_2$ 、 $Mg_2Si$ などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、 $Al_2O_3$ 、Mg、金属ホウ化物( $Co_3B$ 、 $Ni_3B$ 、CrB)、酸化マンガン、 $H_3BO_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Cu_2O$ 、CuOなどの化合物が含有されていてもよい。Siも、原料のSr、Caと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約 $0.1\mu m$ から $15\mu m$ であることが好ましい。

[0095] 次に、Sr、Caを、窒素雰囲気中で窒化する。Sr、Caは、混合して窒化しても良いし、それぞれ個々に窒化しても良い。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。また、原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化して、窒化ケイ素を得る。

Sr、Ca若しくはSr-Caの窒化物を粉砕する。Sr、Ca、Sr-Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。

[0096] 同様に、Siの窒化物、Euの化合物 $Eu_2O_3$ を粉砕する。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料のZは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。粉砕後のア

ルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロピウム平均粒径は、約0.1  $\mu\text{m}$ から15  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0097] 上記原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。また、Mg、Zn、B等の上記元素を以下の混合工程において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常、化合物の形態で添加される。この種の化合物には、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、金属ホウ化物( $\text{CrB}$ 、 $\text{Mg}_3\text{B}_2$ 、 $\text{AlB}_2$ 、 $\text{MnB}$ )、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ などがある。

[0098] 上記粉砕を行った後、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を混合し、Mnを添加する。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。焼成により、Mnが添加された $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{SiN}_8$ Euで表される蛍光体を得ることができる。ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

[0099] 焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1700℃の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500℃で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000℃で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500℃で二段階目の焼成を行う二段階焼成(多段階焼成)を使用することもできる。蛍光体の原料は、窒化ホウ素(BN)材質のるつぼ、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぼの他に、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )材質のるつぼを使用することもできる。

[0100] 赤みを帯びた光を発光する蛍光体として、窒化物系蛍光体を使用することができるが、上述したYAG系蛍光体と赤色系の光を発光可能な蛍光体とを組み合わせてもよい。このような赤色系の光を発光可能な蛍光体は、波長が400～600nmの光によって励起されて発光する蛍光体であり、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 、 $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$ 、Al、 $\text{ZnCdS}:\text{Cu}$ 、Al等が挙げられる。

このようにYAG系蛍光体とともに赤色系の光を発光可能な蛍光体を使用することにより発光装置の演色性を向上させることが可能である。

- [0101] 以上のようにして形成されるアルミニウム・ガーネット系蛍光体、および窒化物系蛍光体に代表される赤色系の光を発光可能な蛍光体は、発光素子の周辺において一層からなる波長変換部材中に二種類以上存在してもよいし、二層からなる波長変換部材中にそれぞれ一種類あるいは二種類以上存在してもよい。このような構成にすると、異なる種類の蛍光体からの光の混色による混色光が得られる。この場合、各蛍光物質から発光される光をより良く混色しかつ色ムラを減少させるために、各蛍光体の平均粒径及び形状は類似していることが好ましい。また、窒化物系蛍光体は、YAG系蛍光体により波長変換された光の一部を吸収してしまうことを考慮して、窒化系蛍光体がYAG系蛍光体より発光素子に近い位置に配置されるように波長変換部材を形成することが好ましい。このように構成することによって、YAG蛍光体により波長変換された光の一部が窒化物系蛍光体に吸収されてしまうことがなくなり、YAG系蛍光体と窒化物系蛍光体とを混合して含有させた場合と比較して、混色光の演色性を向上させることができる。

- [0102] (アルカリ土類金属珪酸塩)

発光素子が発光した光の一部を吸収し、その吸収した光の波長と異なる波長を有する光を発光する蛍光体として、ユウロピウムで賦活されたアルカリ土類金属珪酸塩を有することもできる。アルカリ土類金属珪酸塩は、青色領域の光を励起光とし、暖色系の混色光を発光する発光装置とすることができる。このアルカリ土類金属珪酸塩は、以下のような一般式で表されるアルカリ土類金属オルト珪酸塩が好ましい。

- [0103]  $(2-x-y) \text{SrO} \cdot x(\text{Ba}, \text{Ca})\text{O} \cdot (1-a-b-c-d) \text{SiO}_2 \cdot a \text{P}_{25} \text{O}_{25} b \text{Al}_{23} \text{O}_{23} c \text{B}_{23} \text{O}_{23} d \text{GeO}_2 : y \text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0 < x < 1.6$ 、 $0.005 < y < 0.5$ 、 $0 < a, b, c, d < 0.5$ である。)

$(2-x-y) \text{BaO} \cdot x(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O} \cdot (1-a-b-c-d) \text{SiO}_2 \cdot a \text{P}_{25} \text{O}_{25} b \text{Al}_{23} \text{O}_{23} c \text{B}_{23} \text{O}_{23} d \text{GeO}_2 : y \text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0.01 < x < 1.6$ 、 $0.005 < y < 0.5$ 、 $0 < a, b, c, d < 0.5$ である。)

ここで、好ましくは、a、b、cおよびdの値のうち、少なくとも一つが0.01より大きい。

- [0104] アルカリ土類金属塩からなる蛍光体として、上述したアルカリ土類金属珪酸塩の他、ユウロピウムおよび／またはマンガンで賦活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩



や $Y(V, P, Si)O_4:Eu$ 、または次式で示されるアルカリ土類金属－マグネシウム－珪酸塩を有することもできる。

$Me(3-x-y)MgSi_2O_3:xEu, yMn$  (式中、 $0.005 < x < 0.5$ 、 $0.005 < y < 0.5$ 、 $Me$ は、Baおよび／またはSrおよび／またはCaを示す。)

次に、アルカリ土類金属珪酸塩からなる蛍光体の製造工程を説明する。

- [0105] アルカリ土類金属珪酸塩の製造のために、選択した組成に応じて出発物質アルカリ土類金属炭酸塩、二酸化珪素ならびに酸化ユウロピウムの化学量論的量を密に混合し、かつ、蛍光体の製造に常用の固体反応で、還元性雰囲気のもと、温度1100℃および1400℃で所望の蛍光体に変換する。この際、0.2モル未満の塩化アンモニウムまたは他のハロゲン化物を添加することが好ましい。また、必要に応じて珪素の一部をゲルマニウム、ホウ素、アルミニウム、リンで置換することもできるし、ユウロピウムの一部をマンガンで置換することもできる。
- [0106] 上述したような蛍光体、即ち、ユウロピウムおよび／またはマンガンで賦活されたアルカリ土類金属アルミン酸塩や $Y(V, P, Si)O_4:Eu$ 、 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ の一つまたはこれらの蛍光体を組み合わせることによって、以下の表に示されるように、所望の色温度を有する発光色および高い色再現性を得ることができる。

[0107] [表1]

No.	蛍光体	励起波長 [nm]	色度 x	色度 y	相関色 温度[K]	演色性 Ra
1-1	$\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.4619	0.4247	2778	72
1-2	$\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.4380	0.4004	2950	73
1-3	$\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.4086	0.3996	3497	74
1-4	$\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.3762	0.3873	4183	75
1-5	$\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.02}\text{Ca}_{0.08}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.3101	0.3306	6624	76
1-6	$\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ $\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{1.6}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.3135	0.3397	6385	82
1-7	$\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.3710	0.3696	4216	82
1-8	$\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ $\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{1.6}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$	464	0.3756	0.3816	3954	84
1-9	$\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ $\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{1.6}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ アルミン酸バリウムマグネシウム : $\text{Eu}^{2+}$	464	0.3115	0.3390	6489	66
1-10	$\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{Si}_{0.08}\text{B}_{0.02})\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{1.4}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.3423	0.3485	5097	82
1-11	$\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{Si}_{0.08}\text{B}_{0.02})\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{1.4}\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ アルミン酸ストロンチウムマグネシウム : $\text{Eu}^{2+}$	464	0.3430	0.3531	5084	83
1-12	$\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.4134	0.3959	3369	74
1-13	$\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Si}_{0.98}\text{P}_{0.02}\text{O}_{4.01} : \text{Eu}^{2+}$	466	0.4630	0.4280	2787	72
1-14	$\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Si}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$	464	0.4425	0.4050	2913	73

## [0108] (その他の蛍光体)

蛍光体として紫外から可視領域の光により励起されて発光する蛍光体も用いることができ、具体例として、以下の蛍光体が挙げられる。

(1) Eu、MnまたはEuとMnで賦活されたアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体；例えば、 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{Br}) : \text{Eu}$  (但し、MはSr、Ca、Ba、Mgから選択される少なくとも一種)、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{ClBr} : \text{Mn}, \text{Eu}$ などの蛍光体。

(2) Eu、MnまたはEuとMnで賦活されたアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体；例えば、 $\text{BaMgAl}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_2\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}, \text{Mn}$ などの蛍光体。

(3) Euで賦活された希土類酸硫化物蛍光体;例えば、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ などの蛍光体。

(4)  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ 、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}, \text{Mn}$ 、や(5) Euで賦活された有機錯体蛍光体。

[0109] また、これらの蛍光体は、一層からなる波長変換部材中に単独で用いても良いし、混合して用いてもよい。さらに、二層以上が積層されてなる波長変換部材中にそれぞれ単独で用いても良いし、混合して用いてもよい。

[0110] 本発明の半導体素子は、封止部材により封止されていることが好ましい。これにより、半導体素子などを外部環境からの外力、塵芥や水分などから保護することができる。また、その形状を適宜調整することによって、発光素子から放出される光の指向特性、例えば、レンズ効果を付与し、制御することができる。封止部材の形状は、例えば、凸レンズ形状又はドーム型、凹レンズ形状など、発光観測面側から見て楕円状、立方体、三角柱など種々の形状とすることができる。封止部材としては、耐光性、透光性に優れたエポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂、シリコーン樹脂などの有機物質や硝子など無機物質を用いることができる。また、封止部材に発光素子からの光を拡散させる目的で酸化アルミニウム、酸化バリウム、チタン酸バリウム、酸化珪素などを含有させることもできる。同様に外来光や発光素子からの不要な波長をカットするフィルター効果を持たすために各種着色剤を添加させることもできる。さらに、発光素子からの発光波長によって励起され蛍光を発する蛍光物質を含有させる。また、封止樹脂の内部応力を緩和させる各種フィラーを含有させることもできる。

[0111] なお、窒化物半導体層に接続された電極とは、第2導電型半導体層に接続された第2電極及び第1導電型半導体層に接続された第1電極の何れであつてもよい。なかでも、半導体素子の全面又は全面に近い面積で形成されるp電極であることが好ましい。これにより、発光層で発生した光を、上述した銀を含む電極によってより効率よく反射することができ、反射光を有効に利用することができる。

[0112] ただし、窒化物半導体層に接続された電極は、必ずしもいずれか一方の電極のみならず、p電極及びn電極の双方において、上述した材料を適宜選択して、あるいは

、全く同じ積層構造で形成してもよい。このように、双方の電極において、銀又は銀合金を第1金属膜として形成することにより、n電極が形成された領域下においても、つまり、半導体素子の略全面で、光を反射させることができ、光取り出し効率をより向上させることができる。また、n電極において、第1金属膜上に第2金属膜を形成することにより、熱処理を行った後においても、ショットキー接続となることを防止し、信頼性の高いn電極を得ることが可能となる。

[0113] 以下に、本発明の半導体素子を図面に基づいて詳細に説明する。

#### 実施例1

この実施例の半導体素子を図1に示す。

この半導体素子1は、サファイア基板2の上に、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなるバッファ層(図示せず)、ノンドープGaN層(図示せず)が積層され、その上に、n型半導体層3として、SiドープGaNよりなるn型コンタクト層、GaN層(40 Å)とInGaN層(20 Å)とを交互に10回積層させた超格子のn型クラッド層が積層され、さらにその上に、GaN層(250 Å)とInGaN層(30 Å)とが交互に3~6回積層された多重量子井戸構造の発光層4、p型半導体層5として、Mgドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層(40 Å)とMgドープInGaN層(20 Å)とが交互に10回積層された超格子のp型クラッド層、MgドープGaNよりなるp型コンタクト層がこの順に積層されて構成される。

[0114] n型半導体層3の一部の領域においては、その上に積層された発光層4及びp型半導体層5が除去され、さらにn型半導体層3自体の厚さ方向の一部が除去されて露出しており、その露出したn型半導体層3上にn電極9が形成されている。

p型半導体層5上には、ほぼ全面に、膜厚1000 ÅのAg膜からなる第1金属膜6と、これを完全に被覆する膜厚1000 ÅのPt膜からなる第2金属膜7とからなるp電極8が形成されている。電極が形成されていない半導体層の上面及び側面から、p電極8及びn電極9の一部上にわたって、膜厚6000 ÅのSiN膜からなる絶縁膜10が形成されている。

[0115] このような半導体素子は、以下の製造方法により形成することができる。

#### <半導体層の形成>

2インチφのサファイア基板2の上に、MOVPE反応装置を用い、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりな

るバッファ層を100 Å、ノンドープGaN層を1.5 μm、n型半導体層3として、SiドープGaNよりなるn型コンタクト層を2.165 μm、GaN層(40 Å)とInGaN層(20 Å)とを交互に10回積層させた超格子のn型クラッド層を640 Å、GaN層(250 Å)とInGaN層(30 Å)とを交互に3~6回積層させた多重量子井戸構造の発光層4、p型半導体層5として、MgドープAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(40 Å)とMgドープInGaN層(20 Å)とを交互に10回積層させた超格子のp型クラッド層を0.2 μm、MgドープGaNよりなるp型コンタクト層を0.5 μmの膜厚でこの順に成長させ、ウェハを作製した。

[0116] <エッチング>

得られたウェハを反応容器内で、窒素雰囲気中、600℃にてアニールし、p型クラッド層及びp型コンタクト層をさらに低抵抗化した。

アニール後、ウェハを反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面に所定の形状のマスクを形成し、エッチング装置でマスクの上からエッチングし、n型コンタクト層の一部を露出させた。

[0117] <電極の形成>

マスクを除去した後、スパッタ装置にウェハを設置し、Agターゲットをスパッタ装置内に設置した。スパッタ装置によって、スパッタガスとしてアルゴンガスを用い、ウェハのp型コンタクト層のほぼ全面に、Ag膜を1000 Åの膜厚で形成した。

得られたAg膜を、レジストを用いて所定の形状にパターニングし、さらに、その上に、Ptターゲットを用いて、Ag膜を被覆するように、Pt膜を1000 Åの膜厚で形成し、p電極8を形成した。

また、露出したn型コンタクト層上に、Rh/Pt/Auからなるn電極9を7000 Åの膜厚で形成した。

次いで、アニール装置にて、p型コンタクト層等の半導体層の素子特性に影響を与えず、AgとPtとが混ざらない温度以下の温度で熱処理を施した。

[0118] <絶縁膜の形成>

n電極9及びp電極8を含むp型コンタクト層及びn型コンタクト層上に、レジストにより所定のパターンを有するマスクを形成し、その上にSiN膜を6000 Åで形成し、リフトオフ法により、n電極9及びp電極8の一部を被覆する絶縁膜10を形成した。

## [0119] &lt;パッド電極の形成&gt;

絶縁膜10、n電極9及びp電極8の上に、レジストにより所定のパターンを有するマスクを形成し、その上にW層、Pt層およびAu層をこの順に積層し、リフトオフ法により、ボンディング用のパッド電極(図示せず)を総膜厚1  $\mu$ mで形成した。

得られたウェハを所定の箇所で分割することにより、半導体素子1を得た。

[0120] 以上のようにして形成した半導体素子について、温度85℃、湿度85%の雰囲気中、 $I_f=20\text{mA}$ の条件で通電したところ、7000時間連続通電した後においても、その断面におけるSEM観察ではAgのマイグレーションが認められず、さらに、リーク電流の発生は認められなかった。

比較のために、SiN膜に代えて $\text{SiO}_2$ 膜を形成するか、さらにSiN膜等の絶縁膜を形成しなかった以外、上述した半導体素子と同様の発光素子を、それぞれ形成した。

[0121] これらの半導体素子では、温度85℃、湿度85%の雰囲気中、 $I_f=20\text{mA}$ の条件で通電したところ、リーク電流が断続的に発生し、これらの素子の寿命は、いずれも1000時間以下であった。

また、その断面におけるSEM観察ではAgがn型コンタクト層側に析出されていることが確認された。

## [0122] 実施例2

この実施例の半導体素子は、実施例1における銀電極に代えて、Pt(上)/Ni(中)/Ag(下)の多層膜を1000 Å/1000 Å/1000 Åで形成し、p電極8及びn電極9形成後のアニール温度を600℃程度まで上昇させた以外、実施例1の半導体素子と同様の構成の半導体素子を得た。

[0123] 得られた半導体素子では、実施例1と同様の条件で通電したところ、10000時間連続通電した後においても、オーミック性が良好で、マイグレーションが発生せず、高品質で信頼性の高い半導体素子を得ることができた。

さらに、通電する前後において、Ag電極は、p型コンタクト層との界面付近において、1.5  $\mu$ mの範囲で100nm程度の結晶粒が5割程度観察され、オーミック特性も変化なく、良好であった。

加えて、Ag電極の上面が、Agと反応しないNiで覆われているため、AgとNiとの合金化を回避することができ、窒化物半導体層の直上にAgを高密度で配置することができるために、反射効率が良好であり、一層、光の取り出し効率が向上した。

[0124] 実施例3

この実施例の半導体素子は、実施例2における絶縁膜10をSiNに代えてSiONとした以外、実施例1と実質的に同様の構成の半導体素子を、それぞれ得た。

得られた半導体素子は、動作環境にもよるが、例えば、湿度が比較的低い場合においては、いずれも、実施例2と同様に、オーミック性が良好で、マイグレーションが発生せず、反射効率が高く、高品質で信頼性の高い半導体素子を得ることができた。

[0125] 実施例4

この実施例の半導体素子22は、図2(a)及び(b)に示したように、実施例1と同様に、サファイア基板11の上に、バッファ層12、ノンドープGaN層13、n型コンタクト層14、n型クラッド層15、多重量子井戸構造の活性層16、p型クラッド層17、p型コンタクト層18がこの順に積層されて構成され、p型コンタクト層18上に、ほぼ全面に、Ag膜2が形成されており、さらにその上に、第2金属膜21としてPt(上)/Ni(下)膜が積層されてp電極が形成されている。また、露出領域上には、n電極19が形成されている。

[0126] さらにこの半導体素子22では、p型半導体層及び活性層16が除去され、n型コンタクト層18が露出した露出領域であって、n電極19形成されていない半導体素子22の外縁領域に、活性層16及びp型半導体層とほぼ同じ高さの円錐台形状の凸部20が複数個形成されている。

この凸部20の大きさは、その付け根付近で $20\mu\text{m}^2$ 程度であり、この凸部の総数は600程度、1つの発光素子における凸部20の占有面積は約20%である。

このような凸部を形成したことにより、凸部が形成されていない素子に比較して、 $\Phi_v$ は約10%程度向上することがわかった。

[0127] 実施例5

この実施例では、図3に示したように、実施例1に示した半導体素子1を、実装基体

201に、フリップチップ実装することにより発光装置を形成した。

- [0128] この発光装置は、リード203が固定された実装基体201を含むパッケージ212の凹部202に、接着層204を介してサブマウント基板205に載置されたLEDチップ1が実装されて構成されている。凹部202の側面は反射部206として機能し、実装基体201は放熱部として機能し、外部放熱器(図示せず)に接続されている。また、実装基体201には、凹部202の外部にテラス部207が形成されており、ここに、保護素子(図示せず)が実装されている。実装基体201の凹部202の上方には、光取り出し部208として開口部が形成されており、この開口部に、透光性の封止部材209が埋設されて封止されている。

このような構成により、p電極のAg膜により高効率で光を反射させることができ、半導体素子の基板側からの光の取り出し効率を一層向上させることができる。

[0129] 実施例6

この実施例では、図4に示したように、実施例1に示した半導体素子1を、サブマウント部材160を介してステム120の凹部120a内に、フリップチップ実装することにより発光装置を形成した。

ステム120は、第1のリード121と第2のリード122とが樹脂によって一体成型されており、第1のリード121及び第2のリード122の端部の一部が、ステムの凹部120a内で露出している。露出している第2のリード122の上に、サブマウント部材160が載置されている。このサブマウント部材160上であって、凹部120aの略中央に、LEDチップ200が載置されている。サブマウント部材160に設けられた電極161は、ワイヤを介して第1のリード121と電氣的に接続され、また、電極162は、ワイヤを介して第2のリード122と電氣的に接続されている。

- [0130] ステムの凹部120a内には、蛍光体150を含む封止部材131が埋設されており、さらにその上に、封止部材141が封止部材131及びステム120の一部を被覆している。

なお、この発光装置においては、サブマウント部材を介さず、半導体素子1を直接リードにマウントし、超音波振動装置を用いて鉛フリーの半田バンプを介してボンディングして電氣的に接続してもよい。



このような構成により、p電極のAg膜により高効率で光を反射させることができ、半導体素子の基板側からの光の取り出し効率を一層向上させることができる。

[0131] 実施例7

この実施例の半導体素子30は、図5(a)に示したように、エッチングにより、n型半導体層は、nパッド電極が形成される端部31から発光素子の中央方向に向かって細くなった括れ部32を有し、互いに対向する一対の括れ部32を結ぶように延伸部33を有した形状で、露出している。また、延伸部33を挟む領域に、p型半導体層が形成されている。

[0132] これらの構成以外は、実施例2と実質的に同様の積層構造を有する。

なお、図5(b)に示したように、延伸部33を挟む領域に形成されたp型半導体層の上には、Pt(上)/Ni(中)/Ag(下)の多層膜と、第2金属膜34としてPt(上)/Au(下)膜が形成されており、さらに、n型半導体層上であって、端部31から括れ部32及び延伸部33の上には、n電極35が形成されている。また、これら第2金属膜34及びn電極35の上には、パッド電極36、37がそれぞれ形成されている。パッド電極36、37は、同じ材料で同時に形成することができ、これにより、電極を形成するための製造工程数を減らすことができる。

[0133] このように構成される半導体素子30は、図5(b)におけるX-X断面図である図6(a)及び(b)に示すように、窒化アルミニウム板に、例えば、めっきにより形成されたAuからなる導体配線40、41が形成された支持基板42に、p及びnパッド電極、パンプ電極を介して2つ並列接続でフリップチップ・ボンディングされて、発光装置43を構成する(図6(c))。

[0134] 導体配線40、41は、正負一対の電極として、互いに絶縁分離され、かつ互いに一部を包囲するように櫛状に形成されている。

支持基板42に配置される正(+)極側の導体配線40、外部電極(図示せず)の正極側に接続される領域から、一方の発光素子のpパッド電極に対向する位置を經由して他方の発光素子のpパッド電極に対向する位置まで延伸している。同様に、支持基板42に配置される負(-)極側の導体配線41は、一方の発光素子及び他方の発光素子の一方のnパッド電極に対向する領域から、外部電極(図示せず)の負極側に

接続される領域、および他方の発光素子の他方のnパッド電極に対向する領域を経由して、一方の発光素子の他方のnパッド電極に対向する領域まで延伸している。また、支持基板42に垂直な方向から見て、負極側の導体配線41の外縁は、正極側の導体配線40の方向に凸な多数の円弧状の形状を有し、一方、正極側の導体配線40の外縁部は、負極側の凸状の外縁に対応するような凹形状を有している。なお、発光素子30のpパッド電極36に対向する領域の面積は、nパッド電極37に対向する領域の面積より大きく、pパッド電極36がnパッド電極37の数よりも多く設定されている。

- [0135] このような支持基板42に半導体素子30を2つ並列接続で実装することにより、直列接続とした場合と比較して、導体配線が簡略化される。しかも、導体配線40、41が楕円状で形成されることと相まって、フリップチップ実装された半導体素子30からの放熱性をより向上させることができる。

また、半導体素子30と支持基板42とが、バンプ電極44でボンディングされている領域以外の領域においては、半導体素子30と支持基板42との間にシリコン樹脂によって樹脂層39が配置されている。シリコン樹脂は、支持基板42表面に対するスクリーン印刷によって形成することができる。そして、シリコン樹脂による樹脂層39のバンプ電極44形成領域には貫通孔が設けられ、導体配線40、41の表面が露出している。なお、樹脂層39における貫通孔の内壁は、テーパ形状である。このような形状とすることによりバンプ電極44での接続を容易に行うことができる。

- [0136] バンプ電極44は、Auからなり、pパッド電極36を接合するバンプを24個、nパッド電極37を接合するバンプを12個とし、1×2mmの大きさの発光素子に対して最大径が約105  $\mu$ m、最大高さが約40  $\mu$ mの大きさに設定されボンディングされている。

バンプによるボンディングは、発光素子の正負両電極が、バンプの直上にてそれぞれ対向するように、発光素子を、樹脂層の上面に載せて接触させ、発光素子の基板側から加圧しながら超音波を当てることにより、バンプを介して発光素子の正負両電極と導体配線とを接合する。このとき、シリコン樹脂は、柔らかく弾力性に富むため、圧力によって収縮し、LEDチップの電極面の隙間にもよく入り込む。また、貫通孔内のバンプ数は、ダイボンドにより押し縮められたシリコン樹脂の弾力性よりも発光素子の電極と、導体配線との接合力のほうが十分大きくなるように、ダイボンド前に予

め調節しておく。このようにすると、発光素子が、シリコーン樹脂の弾性力によって支持基板とは逆の方向へ押し戻されることがなく、発光素子の電極と導体配線との接合の強度が一定に保たれ、発光素子の電極と導体配線との導通が断たれることはないため、信頼性の高い発光装置とすることができる。

- [0137] 支持基板は、所望の数、図6においては、2つの発光素子が含まれるように、カットされ、パッケージに搭載され、導電性ワイヤを介して外部電極と接続され、発光装置となる、なお、カット後の支持基板の形状は、矩形の他、どのような形状でもよい。

このような構成とすることにより、熱が籠もりやすい発光素子において、内側の熱を、載置されるバンプの数が相対的に多く、広い導体配線にて放熱させることができ、発光素子の放熱性が向上し、高輝度発光が可能かつ信頼性の高い発光装置とすることができる。

また、樹脂層の存在により、半導体素子と支持基板との間の隙間をほぼなくすことができ、隙間に存在する空気に起因する複雑な光の屈折を防止して光の取り出し効率を向上させることができるとともに、樹脂層により熱伝導を促進することが可能となり、放熱効果の向上を図ることができる。

しかも、このような構成により、発光素子からの光がp電極を構成する最下層のAg膜によって、高効率で反射させることができ、フリップチップ実装された発光素子におけるサファイア基板側からの光取り出し効率をより一層向上させることができる。

[0138] 実施例8

この実施例の半導体素子は、図12(a)に示したように、p型半導体層の上に、もっとも厚い領域が5 Å程度のNi膜65dを島状に形成し、その上に、第1金属膜65として、Pt膜65c(上)/Ni膜65b(中)/Ag膜65a(下)の多層膜を形成する以外、実施例7と同様に半導体素子を形成する。

Ni膜は、スパッタリングにより、Niが5 Å成長するような成長速度と成長時間で形成することにより、p型半導体層上に島状に形成される。

この結果、実施例7とほぼ同等の光取り出し効率を得られるとともに、p型半導体層と多層膜との界面での剥がれが少なくなり、歩留まりのよい発光素子を得られることができる。

## [0139] 実施例9

この実施例の半導体素子は、実施例8のPt(上)/Ni(中)/Ag(下)を、Pt(上)/Ti(中)/Ni(中)/Ag(下)とし、中間のNi上にTiをさらに1000 Åの膜厚で形成した以外、実施例8と同様にして半導体素子を得る。

この半導体素子は、実施例8の素子よりもさらにAgのマイグレーションを抑制することができ、例えば、長時間の発光や、高電力投入条件での発光においても、マイグレーションを抑制して、発光効率の高い発光素子を得ることができる。

## [0140] 実施例10

この実施例の半導体素子は、図12(c)に示したように、第1金属膜66として、Ag膜66a、Ti(上)/Ni(下)積層膜66b、Pt膜66cの多層膜とする以外、実施例8と同様に半導体素子を形成する。

Ti(上)/Ni(下)積層膜66b、Pt膜66cは、Ag膜の側面に各層が500 Å程度の厚み(図12(c)中、s及びr)となるように、膜を形成する際に用いるマスクの開口部を徐々に広げて形成する。つまり、Ag膜の表面方向への各層の厚み(図12(c)中、p及びq)がそれぞれ1000 Åに対して、側面方向に1000 Å以下の厚みの膜を設ける。また、第2金属膜7は、第1金属膜66の表面方向の厚み(図12(c)中、x)を0.5 μm、側面方向の厚み(図12(c)中、z)を5 μmとする。

このような構成により、実施例9に対して、さらに長時間発光、高電力投入条件での発光においても、マイグレーションを抑制して、発光効率の高い発光素子を得ることができる。

## [0141] 実施例11

第1金属膜67を構成するAg膜67aを、スパッタリングの条件を変更して、Ag膜67aがp型半導体層5と接する面からはなれるに従って、そのサイズが小さくなるように(断面視で幅が細くなるように)形成した以外は、実施例9と同様にして半導体素子を得る。

この半導体素子は、実施例10の素子に対して、さらに長時間の発光、高電力投入条件での発光においても、マイグレーションを抑制して、発光効率の高い発光素子を得ることができる。

## [0142] 実施例12

この実施例における発光装置は、図7(a)～(c)に示したように、実施例7における1単位の配列を4セット直列接続となるように、支持基板52上に導体配線50、51、53a～53cを形成し、その上に、発光素子30をボンディングした以外は、実施例7と実質的に同様である。

つまり、導体配線50は、外部の正電極(図示せず)および端部に実装される発光素子の正電極と接続する正極側の導体配線(「第1導体配線」と記す)50と、外部の負電極(図示せず)および端部に実装される発光素子の負電極と接続する負極側の導体配線(「第2導体配線」と記す)51と、発光素子の正電極と負電極とを電氣的に接続させ、各セットを直列接続とさせる第3導体配線53a～53cとを有する。導体配線50、51、53a～53cは、互いに正極側の導体配線が負極側の胴体配線の一部を包囲するように櫛状(鍵状)に配されている。したがって、発光素子が多数実装されたときにも放熱性を向上させ、高輝度な発光装置とすることができる。

## [0143] 実施例13

この実施例における発光装置は、フィラーとして酸化アルミニウムを含むシリコーン樹脂を用い、バンプの高さ以上までスキージングし、スクリーン印刷を行って、樹脂層を形成する以外、実質的に実施例7と同様である。

これにより、より放熱効果を高めた、光取り出し効率の高い発光装置を得ることができる。

## [0144] 実施例14

この実施例における半導体素子70は、図8に示したように、pパッド電極38が楕円形状で形成されている以外は、実施例7における半導体素子30と実質的に同様である。

このような半導体素子70は、図9(a)及び(b)に示したように、表面に導体配線60、61が形成された六角形状の支持基板62に、2×2のマトリクス状にフリップチップ実装されて、発光装置を構成している。

このように構成される発光装置においても、実施例7と同様の効果を有する。

## [0145] 実施例15

この実施例の発光装置45は、図10に示したように、フリップチップ実装された発光素子30と発光素子30との間に生じた間隙に、透光性の樹脂層39aが埋め込まれており、さらに、それらの発光素子30の光出射面側および樹脂層39aの上面に、面一に、発光素子30からの光の少なくとも一部を吸収し異なる波長を有する光を発する蛍光体を含有する波長変換部材47が形成されている以外、実質的に実施例7の発光装置と同様である。

- [0146] なお、蛍光体は、波長変換部材47中のみならず、樹脂層39、39aの双方に含有されていてもよいし、樹脂層39、39aのいずれか一方又は双方にのみ含有されていてもよい。

このように、樹脂層39aが発光素子の少なくとも側面を被覆することにより、波長変換部材47が、その形成工程において発光素子30の側面側に入り込むことを防ぐことができる。

- [0147] 実施例16

この実施例の発光装置46は、図11に示したように、フリップチップ実装された発光素子30と発光素子30との間に生じた間隙から、発光素子30の基板上に渡って、均一な厚みで、透光性の樹脂層39bが形成されており、樹脂層39b上面に、面一に、波長変換部材47が形成されている以外、実質的に実施例11の発光装置と同様である。

- [0148] なお、蛍光体は、波長変換部材47中のみならず、樹脂層39、39bの双方に含有されていてもよいし、樹脂層39、39bのいずれか一方又は双方にのみ含有されていてもよい。また、この場合には、波長変換部材47が形成されていなくてもよい。

このように、発光観測方位によって色度が均一な光学特性に優れた発光装置とすることができる。また、発光素子と蛍光体とを樹脂層を介して離間させることにより、発熱による蛍光体の劣化およびその発光輝度低下を抑制し、発光効率の高い発光装置とすることができる。

#### 産業上の利用可能性

- [0149] 本発明の半導体素子は、バックライト光源、ディスプレイ、照明、車両用ランプ等の各種光源を構成する半導体発光素子、さらには半導体受光素子など、その他の半

導体デバイスに好適に利用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 窒化物半導体層と、該窒化物半導体層に接続された電極と、該電極の少なくとも一部を被覆する絶縁膜とを含んで構成される半導体素子であって、  
前記電極は、前記窒化物半導体層に接触する銀又は銀合金を含む第1金属膜と、該第1金属膜を完全に被覆する第2金属膜とから構成され、かつ、前記絶縁膜は、窒化物膜からなることを特徴とする半導体素子。
- [2] 窒化物半導体層と、該窒化物半導体層に接続された電極と、該電極の少なくとも一部を被覆する絶縁膜とを含んで構成される半導体素子であって、  
前記電極は、前記窒化物半導体層に接触する銀又は銀合金を含む第1金属膜と、銀が前記窒化物半導体層の表面を移動することを防止するように形成された第2金属膜とから構成され、かつ、前記絶縁膜は、窒化物膜からなることを特徴とする半導体素子。
- [3] 窒化物膜は、窒化シリコン又は窒化酸化シリコンのいずれかにより形成されてなる請求項1または2に記載の半導体素子。
- [4] 第1金属膜は、少なくとも窒化物半導体層との界面において、単結晶である請求項1～3のいずれか1つに記載の半導体素子。
- [5] 第1金属膜は、銀又は銀合金からなる膜と、窒化物半導体層との間の一部に配置されたニッケル膜とを含む請求項1～4のいずれか1つに記載の半導体素子。
- [6] 第2金属膜は少なくとも前記第1金属膜と接触する領域において銀との反応を抑制する金属からなる請求項1～5のいずれか1つに記載の半導体素子。
- [7] 第1金属膜は、銀又は銀合金からなる膜と、該膜上に配置された銀との反応を抑制する金属膜とを含む多層膜により形成されてなる請求項1～6のいずれか1つに記載の半導体素子。
- [8] 第2金属膜は、少なくとも第1金属膜と接触する領域において、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、タングステン(W)からなる群から選ばれる金属が配置されてなる請求項1～7のいずれか1つに記載の半導体素子。



- [9] 第2金属膜の少なくとも第1金属膜と接触する領域がニッケルによって形成されてなる請求項6～8のいずれか1つに記載の半導体素子。
- [10] 窒化物半導体層は、第1導電型窒化物半導体層、発光層、前記第1導電型窒化物半導体層と異なる導電型の第2導電型窒化物半導体層を順に有して構成され、窒化物半導体層に接続された電極は、第2導電型半導体層に接続された第2電極である請求項1～9のいずれか1つに記載の半導体素子。
- [11] 第1導電型窒化物半導体層がn型半導体層であり、第2導電型窒化物半導体層がp型半導体層である請求項10に記載の半導体素子。

## 要 約 書

### 【要約】

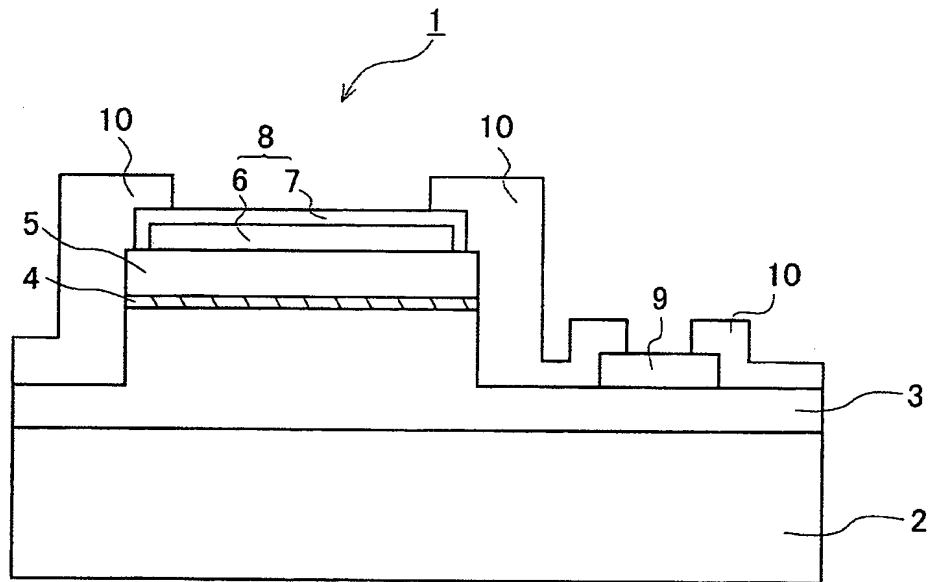
【課題】窒化物半導体層上に高反射効率を有する銀又は銀を主体とする電極が接触して形成されている場合において、銀の窒化物半導体へのマイグレーションを有効に防止することにより、信頼性の高い、高品質の半導体素子を得ることを目的とする。

【解決手段】 窒化物半導体層と、該窒化物半導体層に接続された電極と、該電極の少なくとも一部を被覆する絶縁膜とを含んで構成される半導体素子であつて、

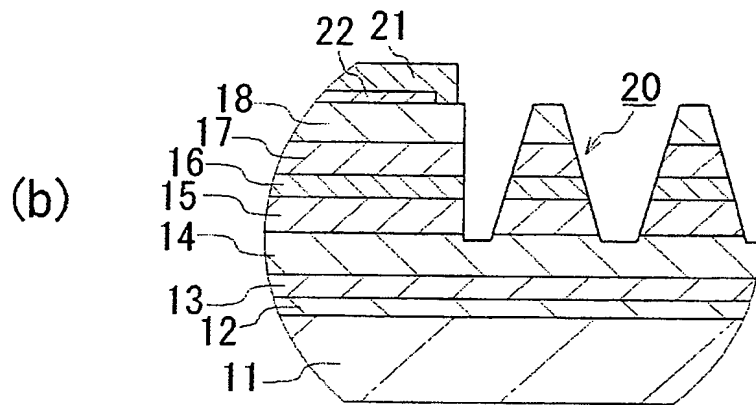
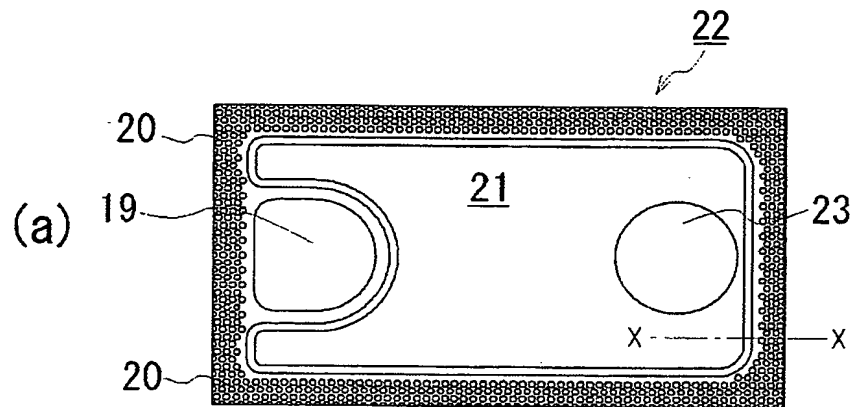
前記電極は、前記窒化物半導体層に接触する銀又は銀合金を含む第1金属膜と、該第1金属膜を完全に被覆する第2金属膜又は銀が前記窒化物半導体層の表面を移動することを防止するように形成された第2金属膜とから構成され、かつ、前記絶縁膜は、窒化物膜からなる半導体素子。

【選択図】図1

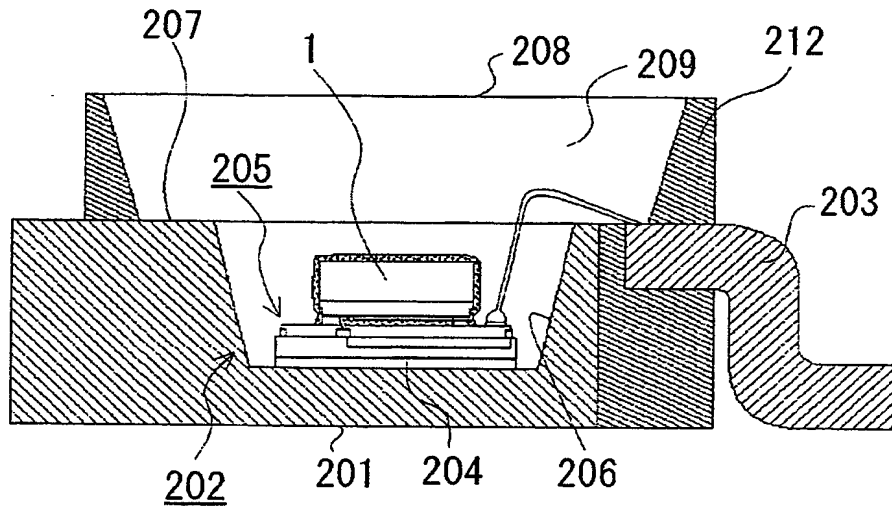
[図1]



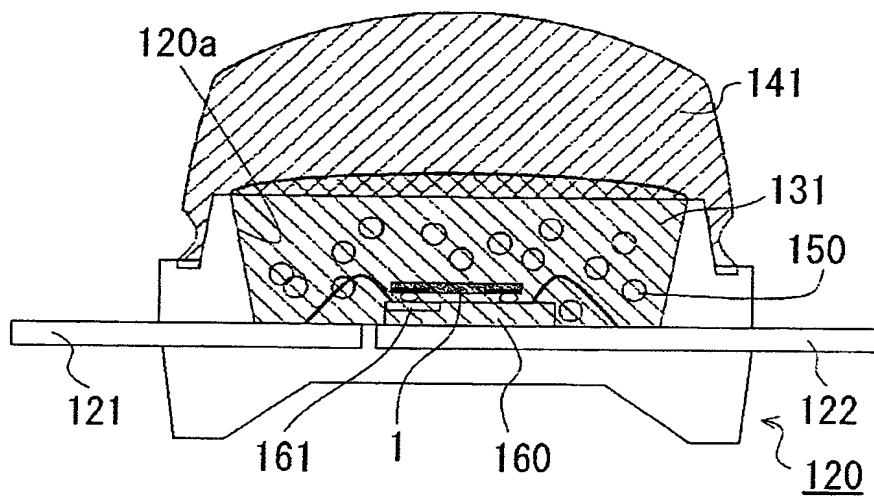
[図2]



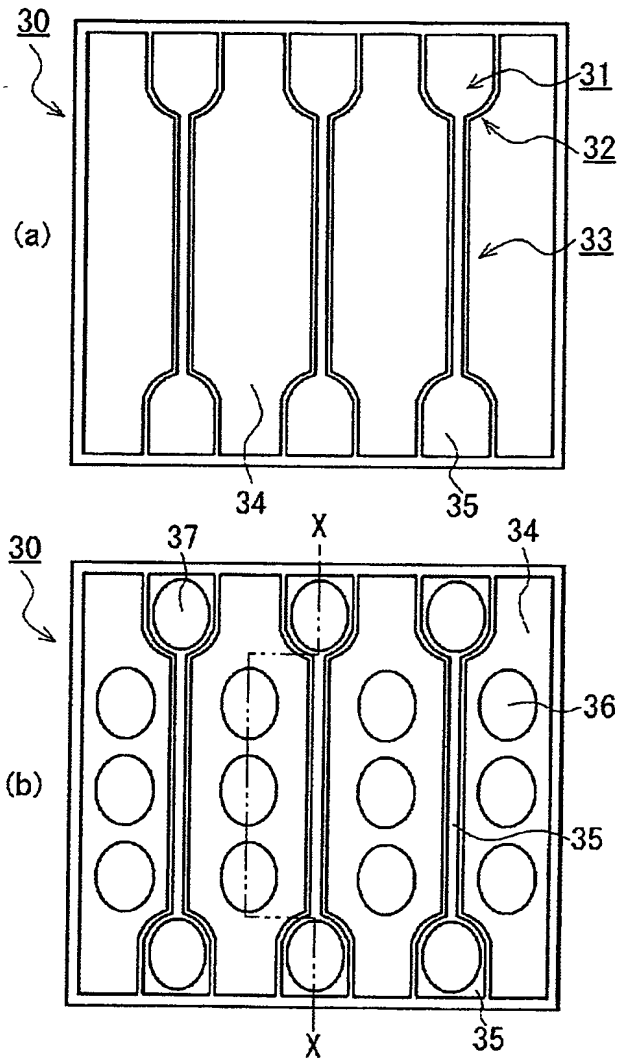
[図3]



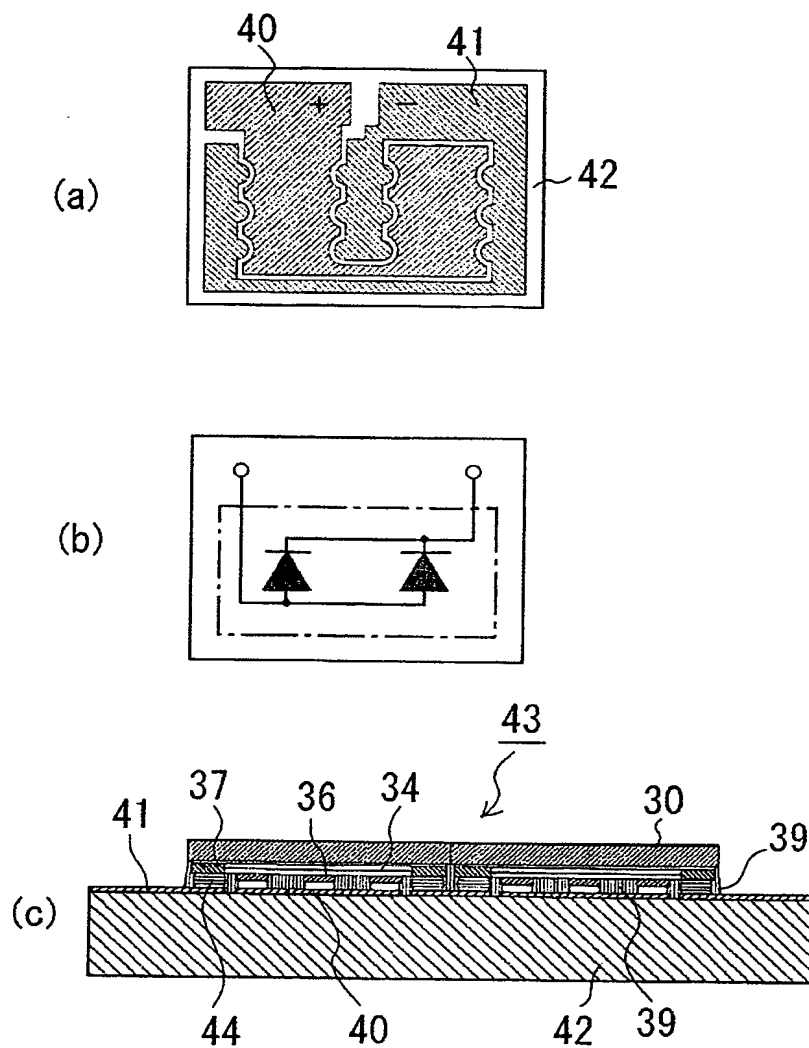
[図4]



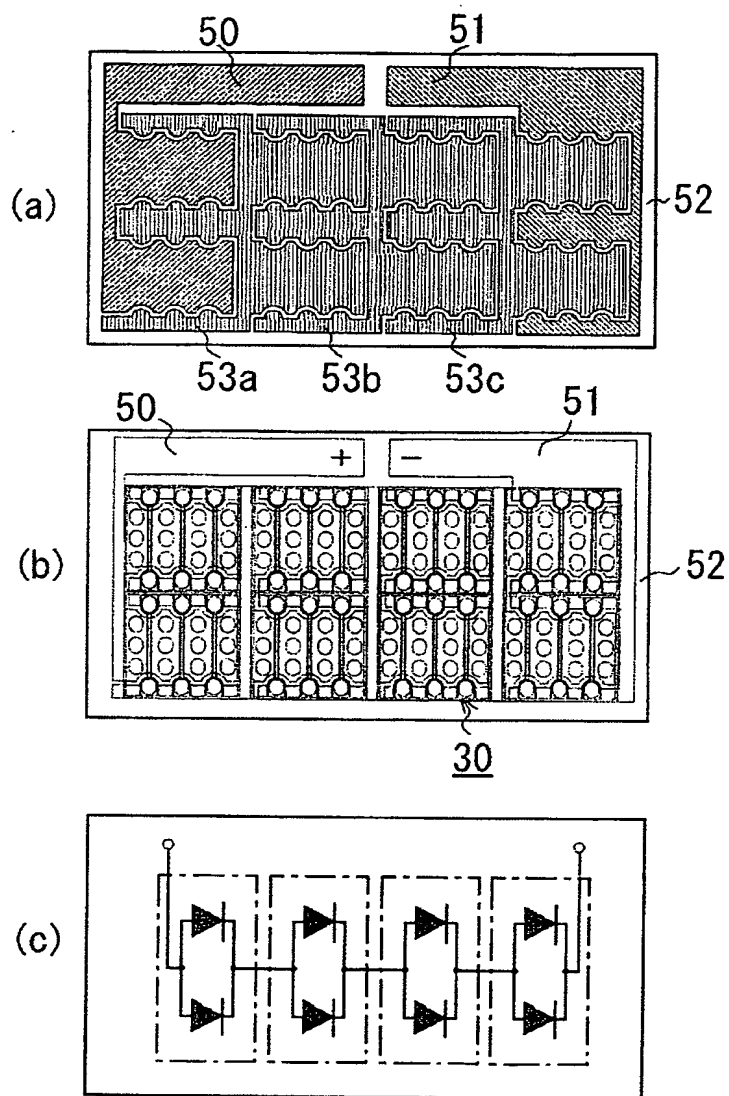
[図5]



[図6]

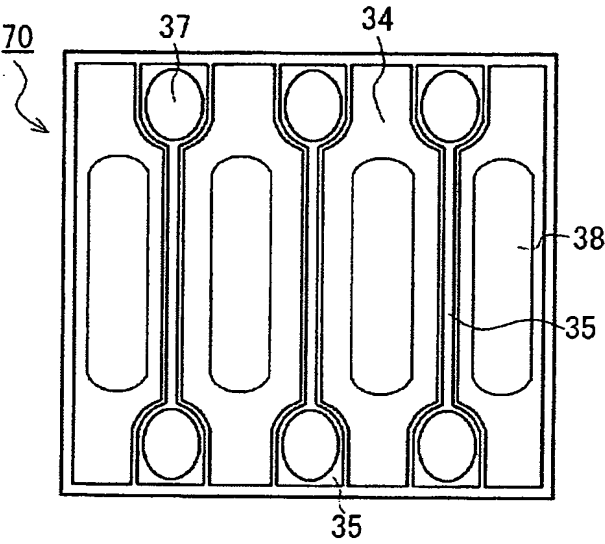


[図7]

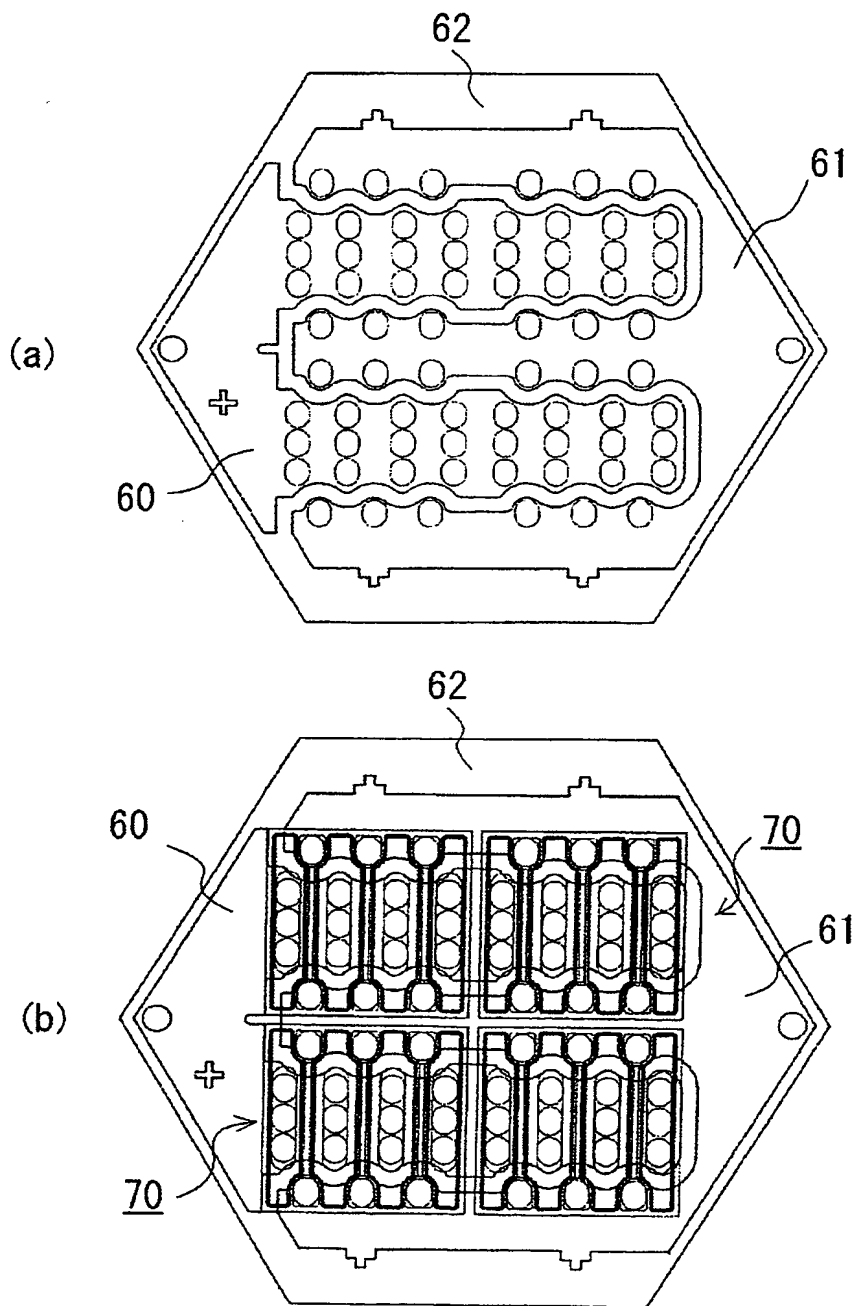




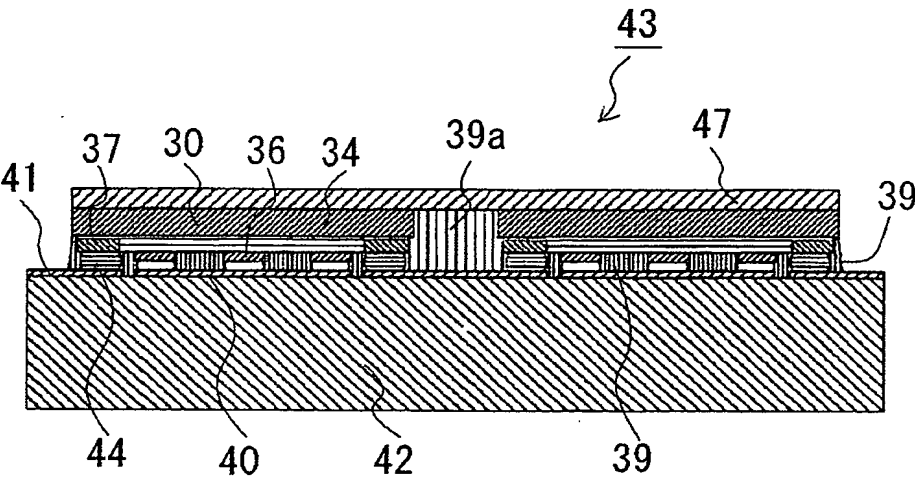
[図8]



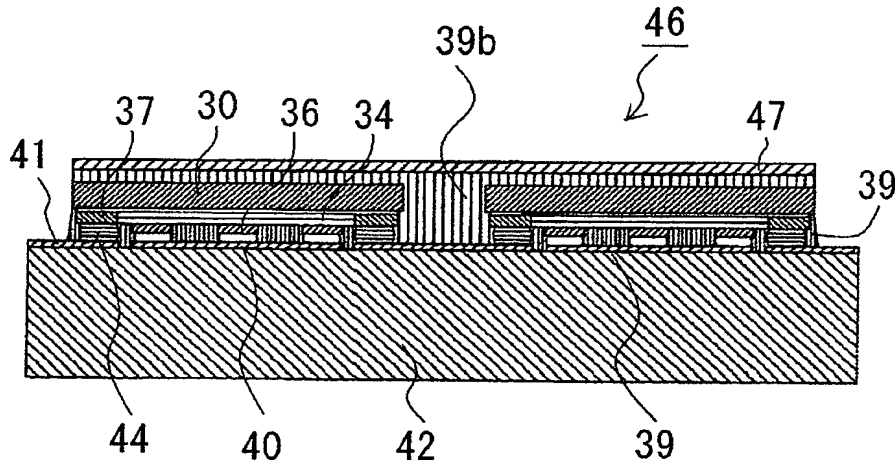
[図9]



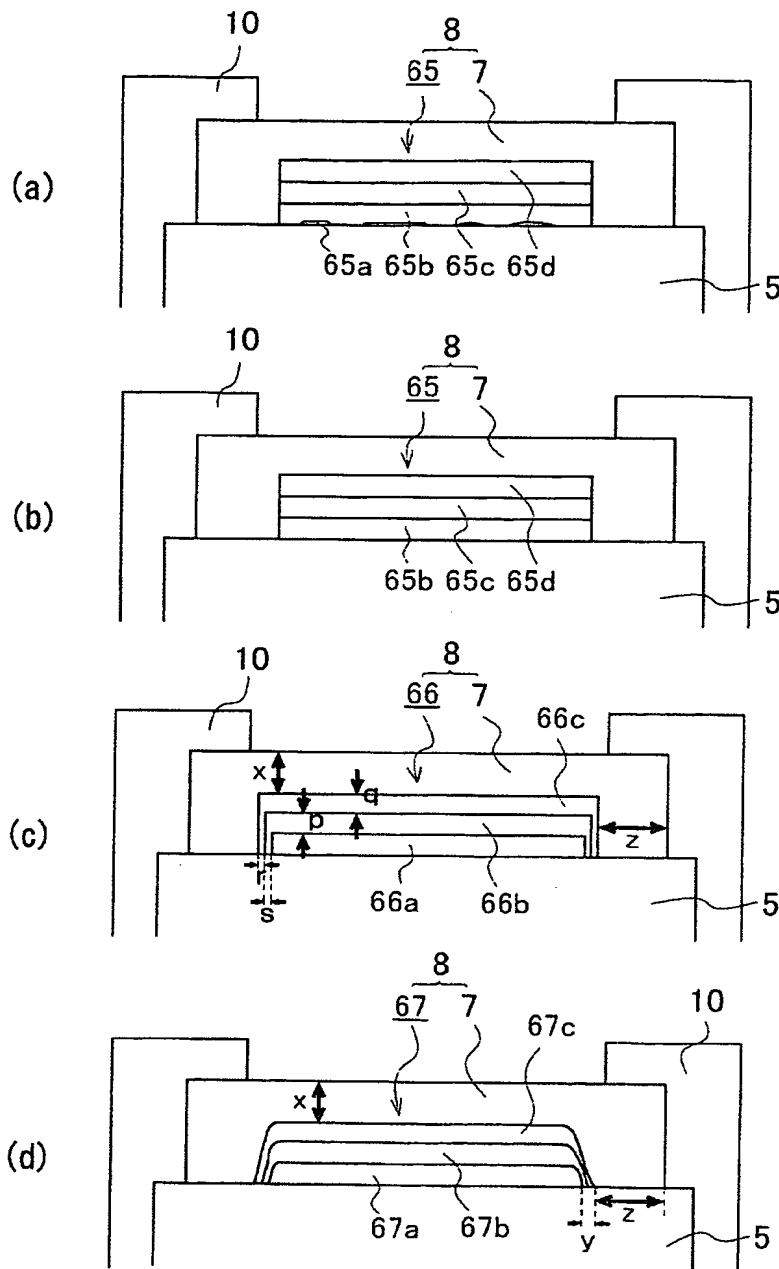
[図10]



[図11]



[図12]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**